

H. J. Hüddle.

Frankfurt. u. 1901.

Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung
für zwei Coulombzentren

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Hans Jürgen Lüdde
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

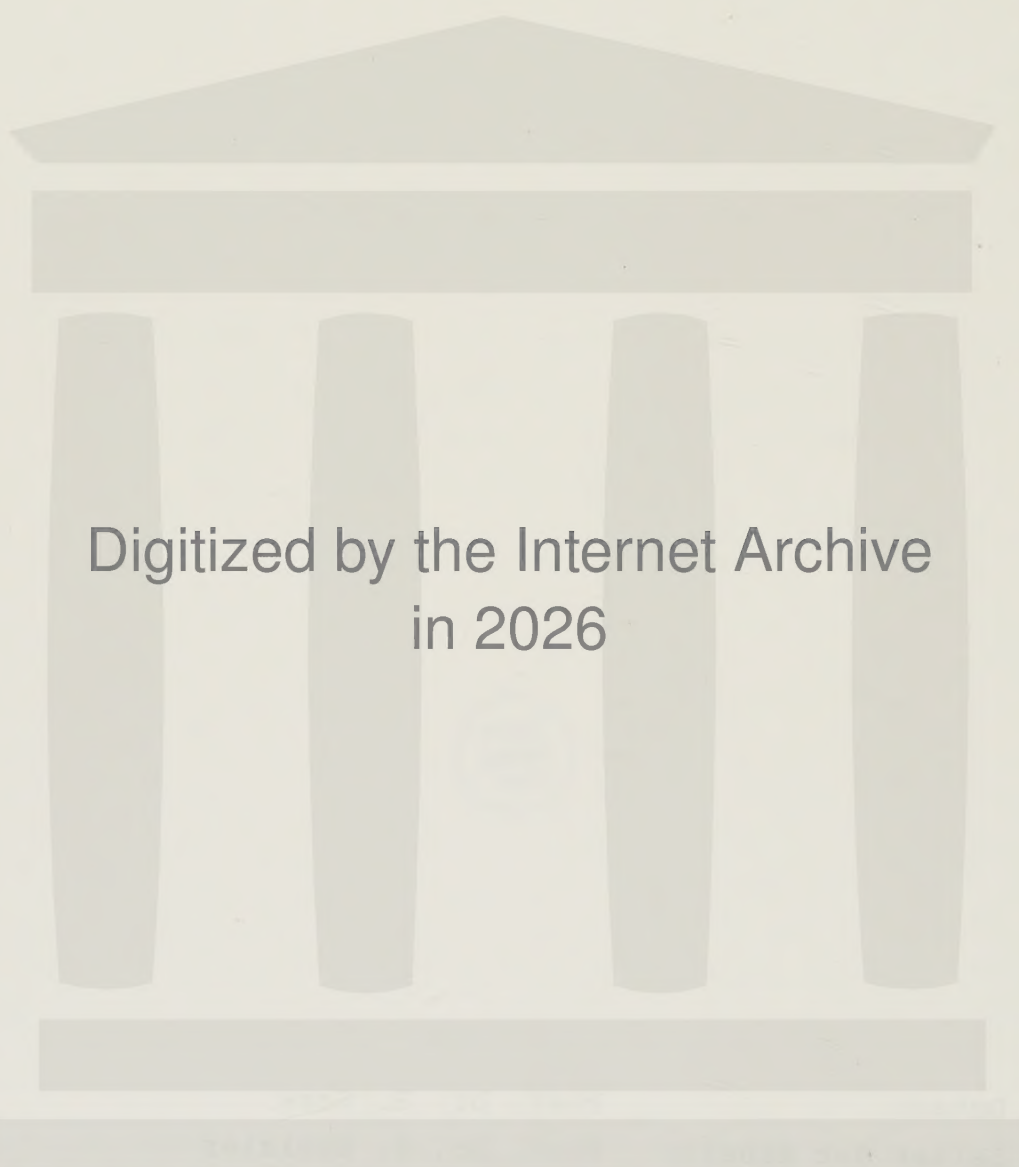
1981



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. R. Bass
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. R. Dreizler
Erstgutachter:	Prof. Dr. R. Dreizler
Zweitgutachter:	Prof. Dr. J. Maruhn

Tag der mündlichen Prüfung: 25.08.1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0049

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die semiklassische Näherung	5
1) Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung	5
2) Ableitung der semiklassischen Gleichungen; die Stoßparameternäherung	7
3) Symmetrien und Erhaltungsgrößen	11
4) Bemerkungen zum Vielelektronenproblem	13
III. Lösung der zeitabhängigen Einelektronen- Schrödingergleichung (SGI)	15
1) Überblick über verschiedene Lösungsmethoden	15
2) Matrixdarstellung der SGI	18
2.1) Transformation der SGI in ein rotieren- des Koordinatensystem	18
2.2) Die Zweizentrenbasis	22
2.3) Eigenschaften der Matrixelemente	24
2.4) Wahl des Asymptotikparameters	26
3) Projektion auf atomare Anfangs- und End- zustände	27
3.1) Anfangsbedingung	29
3.2) Kanalentwicklung	31
4) Bedingungen für die zeitliche Invarianz von Übergangsamplituden	33
5) Totale und differentielle Wirkungsquer- schnitte	36
6) Schematischer Lösungsvorgang	40
7) Das inertial bewegte Wasserstoffatom	43
IV. Einelektronen Ion-Atom-Streusysteme	48
1) Das System $H^+ + H(1s)$	48
1.1) Die zeitliche Entwicklung der Dichte	49
1.2) Übergangswahrscheinlichkeiten $P(b) \cdot b$	55
1.3) Normverlust und Ionisation	65

	Seite
1.4) Einfluß der klassischen Bahn auf $P(b)$	68
1.5) Totale und differentielle Wirkungsquerschnitte	71
2) Heteronukleare Einelektronen-Streusysteme	81
2.1) Das System ${}^4\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$	81
2.2) Das System ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$	85
V. Zusammenfassung und Ausblick	90
VI. Anhang	94
1) Matrixelemente zu gleichem Parameter a	94
2) Matrixelemente zu verschiedenen Parametern a	98
3) Projektionsmatrixelemente	100

I. Einleitung

In den letzten Jahren hat im Zusammenhang mit der Entwicklung der Schwerionen-Physik die Beschreibung atomarer Stoßprozesse an Bedeutung gewonnen. Besonderes Interesse gilt der Innerschalenanregung und der damit verbundenen experimentell beobachtbaren M.O. Strahlung, sowie Ladungsaustauschprozessen in Stößen zwischen hochgeladenen Ionen und neutralen Atomen. Letztere sind auch von praktischem Interesse, z.B. bei der Präparation neutraler Atomstrahlen in SI Beschleunigern oder bei Fusionsprozessen. In neueren Experimenten (alignment Messungen) untersucht man die geometrische Verteilung der emittierten Röntgenstrahlung bzw. Elektronen und erhält damit Aussagen über Drehimpulsänderungen während des Stoßes. Das quantitative theoretische Verständnis der umfangreichen Reaktionsmechanismen in der Ion-Atom- und Atom-Atom-Streuung ist selbst bei (effektiven) Einelektronensystemen noch recht lückenhaft. Insbesondere für mittlere Stoßenergien (1-50 keV/Nukleon) ist die Diskussion verschiedener theoretischer Ansätze und deren Lösungsmethode keineswegs abgeschlossen.

Ausgangspunkt aller nichtrelativistischen Modelle ist die Zweizentren-Schrödingergleichung (SG1)

$$\begin{aligned}
 i \hbar \partial_t \psi(\underline{x}, \underline{R}, t) &= \hat{H} \psi(\underline{x}, \underline{R}, t) \\
 \hat{H} &= \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_E \\
 \hat{T}_N &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R, \quad V_{NN} = \frac{Q_1 Q_2 e^2}{R} \\
 \hat{H}_E &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_{r_j} - \sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_1 e^2}{|\underline{r}_j - \underline{R}_1|} + \frac{Q_2 e^2}{|\underline{r}_j - \underline{R}_2|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|},
 \end{aligned} \tag{1}$$

worin $\underline{x} = (\underline{r}_1 \dots \underline{r}_N, s_1 \dots s_N)$ für die Gesamtheit aller elektronischen Orts- und Spinkoordinaten steht und R der internukleare Abstand, $\underline{R}_1$ bzw. $\underline{R}_2$ die Koordinaten der Nukleonen bezogen auf den Schwerpunkt sind. Um Anfangs- und Randbedingung für ein atomares Streuproblem übersichtlich formulieren

Kap. I.

zu können, faßt man den Hamiltonoperator in drei Anteile zusammen

$$i \hbar \partial_t \psi(\underline{x}, \underline{R}, t) = (\hat{H}_1(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_{N_1}, \underline{R}_1, N_1) + \hat{H}_2(\underline{r}_{N_1+1} \dots \underline{r}_N, \underline{R}_2, N_2) + \hat{V}_\omega(\underline{x}, \underline{R})) \psi(\underline{x}, \underline{R}, t). \quad (2)$$

N_1 und N_2 sind dabei so gewählt, daß das interatomare Potential $\hat{V}_\omega$ in der zeitlichen Asymptotik verschwindet. Dann sind $\hat{H}_1$ und $\hat{H}_2$ die Hamiltonoperatoren der separierten Atome mit jeweils N_1 bzw. N_2 Elektronen und die Anfangs- bzw. Randbedingungen ergeben sich zu

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow -\infty} \psi(\underline{x}, \underline{R}, t) &= \psi^-(\underline{x}, \underline{R}, t, N_1, N_2) \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \psi(\underline{x}, \underline{R}, t) &= \psi^+(\underline{x}, \underline{R}, t, N_1', N_2') \end{aligned} \quad (3)$$

worin $\psi^\pm$ Lösungen der asymptotischen Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i \hbar \partial_t \psi^- &= (\hat{H}_1(N_1) + \hat{H}_2(N_2)) \psi^- \\ i \hbar \partial_t \psi^+ &= (\hat{H}_1(N_1') + \hat{H}_2(N_2')) \psi^+ \end{aligned} \quad (4)$$

sind. Bei der Vielfalt der möglichen Reaktionsprozesse, wie direkte Anregung der Einzelatome, Elektronenaustausch und Ionisation ist i.a. $N_1 \neq N_1'$, $N_2 \neq N_2'$. Durch die Randbedingung ausgeschlossen sind chemische Reaktionen, also die Bildung stabiler Zweizentrenmoleküle.

Die Formulierung der SGL im Nukleonenschwerpunktsystem und die Behandlung der $\underline{r}_j$ als elektronische Relativkoordinaten beinhaltet bereits die Näherung, daß die Elektronenmasse gegenüber der Nukleonenmasse ($m/\mu \approx 10^{-3}$) vernachlässigt werden kann. Aus diesem Grund werden in den folgenden weiteren Betrachtungen alle Effekte der Ordnung m/μ nicht berücksichtigt (vgl. Kap. II.2).

Die Ansätze zur Lösung der SGL innerhalb der üblichen Einteilchennäherung (Kap. II.4) kann man entsprechend verschiedenen Einschußenergien nach drei Bereichen ordnen. Für hoch-energetische Stöße, in denen die Stoßzeit klein ist verglichen mit typischen elektronischen Relaxationszeiten erhält man die Streuamplitude in Born'scher Näherung, in der man die Gesamtwellenfunktion nach Eigenfunktionen des asymptotischen elektronischen Hamiltonoperators $\hat{H}_E$ entwickelt. Eigenfunktionen des vollen Operators H_E benutzt man im nieder-energetischen Grenzfall, wenn typische Orbitalgeschwindigkeiten der Elektronen groß sind gegenüber der mittleren nuklearen Relativgeschwindigkeit. Dann löst man die volle stationäre SGL hinsichtlich aller Kopplungsterme (Ka. II.1) in Partialwellenzerlegung (Methode der perturbed stationary states (PSS)). Beide Verfahren sind ausführlich in einigen Übersichtsartikeln und Monografien abgehandelt und sollen hier nicht näher erwähnt werden (Mc Dowell 1970, Bransden 1965, Bransden 1979, Briggs 1978).

Wesentlich problematischer ist die Diskussion des eingangs erwähnten Übergangsbereiches, in dem die PSS Entwicklung nicht mehr konvergiert, andererseits aber das Wechselwirkungspotential V_ω noch nicht als Störung interpretiert werden darf. Für solche Energien behandelt man die Nukleonenbewegung klassisch und erhält die elektronischen Eigenschaften aus der Lösung einer modifizierten zeitabhängigen SGL (semi classical approximation (SCA)). Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß die SCA auch für sehr große Energien gilt. Moiseiwitsch (Moiseiwitsch 1966) und Crothers (Crothers 1966) haben gezeigt, daß die volle quantenmechanische Born'sche Näherung und die Born'sche Reihe im Rahmen der SCA - Oppenheimer Brinkmann Kramers Näherung (Oppenheimer 1928, Brinkmann 1930) - Ordnung für Ordnung übereinstimmen. Wegen des zweiten Gültigkeitsbereiches und der einfachen Erweiterung auf Vielelektronensysteme kommt der SCA eine Schlüsselstellung in der Beschreibung atomarer Streuprozesse zu.

In dieser Arbeit wird deshalb eine Methode zur Lösung der zeitabhängigen Einelektronen SGL im Rahmen der SCA vorgestellt (Kap. III) und an homonuklearen und heteronuklearen

Kap. I.

Stoßsystemen getestet (Kap. IV.). Mit einem geeigneten effektiven Elektron-Elektron Potential läßt sich dieses Verfahren auf die Diskussion von Vielelektronensysteme erweitern. In Kap. V. sind einige Vorschläge zur Modifikation des Lösungsverfahrens zusammengestellt, die es ermöglichen sollen, den großen Energiebereich, in dem die SCA gültig ist, besser auszunutzen. Kap. II. gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften der SCA. Alle Gleichungen werden zunächst in cgs Einheiten formuliert, um die entscheidenden Näherungen besser darzustellen. Ab Kap. III. werden ausschließlich atomare Einheiten verwendet.

II. Die semiklassische Näherung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Eigenschaften der SCA, die ähnlich der Born-Oppenheimer Näherung der stationären SGL, die Nukleonen- und Elektronenbewegung separiert. Dabei geht man davon aus, daß die Nukleonen der verschiedenen Zentren zu jedem Zeitpunkt unterscheidbar bleiben und nukleare Interferenzeffekte für den Stoßprozeß bedeutungslos sind, so daß man die Nukleonzentren klassisch behandeln kann, während man für die Elektronenbewegung eine modifizierte SGL formuliert. Wegen ihrer grundlegenden Bedeutung für die Physik langsamer atomarer Stöße, sollen zunächst einige Bemerkungen zur adiabatischen Näherung der Diskussion der SCA vorangehen.

1) Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung

Da alle Operatoren in (I.1) explizit zeitunabhängig sind, ist ein Stoßsystem vollständig durch die Lösung der stationären SGL bestimmt und man erhält mit dem Separationsansatz

$$\psi(\underline{x}, \underline{R}, t) = \sum_n \xi_n(\underline{R}) \varphi_n(\underline{x}, \underline{R}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (1)$$

der auch Kontinuumsfunktionen einschließt, unter der Voraussetzung, daß $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$ ⁺⁾

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V_{NN} - E_m \right) \xi_m + \sum_n \xi_n \langle \varphi_m | \hat{H}_E | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \xi_n \langle \varphi_m | \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\nabla_R \xi_n}{\xi_n} \nabla_R | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Die adiabatische Näherung ergibt sich aus den zwei Forderungen

⁺⁾ Unter $\langle | \rangle$ soll in diesem Kapitel die Integration über alle elektronischen Koordinaten verstanden werden.

$$\begin{aligned} \text{a) } & \langle \varphi_m | \hat{H}_E | \varphi_n \rangle = \epsilon_m(R) \delta_{mn} \\ \text{b) } & \int_n \xi_n \langle \varphi_m | \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\nabla_R \xi_n}{\xi_n} \nabla_R | \varphi_n \rangle = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

so daß man aus (2) schließlich die entkoppelten SGI'n für Nukleonen- und Elektronenwellenfunktionen erhält

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V_{NN} + \epsilon_m(R) \right) \xi_m(\underline{R}) &= E_m \xi_m(\underline{R}) \\ \hat{H}_E \varphi_m(\underline{x}, \underline{R}) &= \epsilon_m(R) \varphi_m(\underline{x}, \underline{R}). \end{aligned} \quad (4)$$

Der allgemeine Separationsansatz (1), der noch eine exakte Darstellung der SGI ermöglicht, bricht durch die Vernachlässigung aller Kopplungsmatrixelemente und durch die spezielle Wahl der Zustände φ_n (3) zu einem einfachen Produktansatz zusammen, d.h. die adiabatische Näherung ermöglicht nur die Beschreibung elastischer Streuung. Die Näherung (3b) gilt unter der Voraussetzung, daß sich die Elektronenwellenfunktionen nur schwach mit der Nukleonenbewegung ändern, bzw. daß die kinetische Energie der Nukleonen keinen Einfluß auf elektronische Anregungen besitzt. Die Grenzen der adiabatischen Näherung liegen in der Umgebung von Kreuzungspunkten der elektronischen Gesamtenergien $\lim_{R \rightarrow R_0} [\epsilon_m(R) - \epsilon_n(R)] = 0$. In diesen Bereichen sind Übergänge zwischen den elektronischen Molekülfunktionen ρ_n und ρ_m möglich, die aber nur in einer gekoppelten Zustandsrechnung berücksichtigt werden können. Formal darf man also in solchen Fällen die Kopplungsterme (3b) nicht mehr vernachlässigen, was unmittelbar einsichtig wird, wenn man ihre Größenordnung abschätzt (Born 1954). Durch Differentiation der elektronischen SGI nach der internuklearen Koordinate erhält man mit (3)

$$\langle \varphi_m | (\nabla_R \hat{H}_E) | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_m | \hat{H}_E \nabla_R | \varphi_n \rangle = \nabla_R \epsilon_m \delta_{mn} + \epsilon_n \langle \varphi_m | \nabla_R | \varphi_n \rangle.$$

Daraus ergibt sich für $n \neq m$ und unter Ausnutzung der Hermitizität von $\hat{H}_E$ der Ausdruck

$$\langle \varphi_m | \nabla_R | \varphi_n \rangle = \frac{\langle \varphi_m | (\nabla_R \hat{H}_E) | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (5)$$

Benutzt man (4) zur Beschreibung atomarer Stoßprozesse etwa in der Form, daß man inelastische Anregung im Einteilchenbild durch Landau-Zener Übergänge (Landau 1932, Zener 1932, Stückelberg 1932) im Kreuzungsbereich zweier Molekularorbitalenergien berücksichtigt⁺), so gilt die adiabatische Näherung, solange die mittlere Nukleonengeschwindigkeit klein ist gegen typische Orbitalgeschwindigkeiten der Elektronen (Massey 1933).

2) Ableitung der semiklassischen Gleichungen; die Stoßparametermethode

Als Ausgangspunkt schreibt man für die SGI (I.1) mit dem Ansatz

$$\psi(\underline{x}, \underline{R}, t) = \chi(\underline{R}, t) \phi(\underline{x}, \underline{R}, t) \quad (6)$$

die Gleichung

$$\begin{aligned} \phi(\underline{x}, \underline{R}, t) \left[i\hbar \partial_t + \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - V_{NN} \right] \chi(\underline{R}, t) = \\ \chi(\underline{R}, t) \left[-i\hbar \partial_t - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\nabla_R \chi}{\chi} \cdot \nabla_R + \hat{H}_E \right] \phi(\underline{x}, \underline{R}, t) . \end{aligned} \quad (7)$$

Beide Formulierungen der SGI sind äquivalent, solange keine einschränkenden Annahmen über die Funktionen χ und ϕ gemacht werden. Der Übergang zur SCA besteht nun darin, daß $\chi(\underline{R}, t)$ auf eine ganz bestimmte Funktionenklasse beschränkt wird. So nimmt man z.B. in der 'narrow wave packet' Entwicklung (Fennema 1964, Briggs 1976) an, daß χ während des Stoßprozesses durch ein enges Wellenpaket beschrieben werden kann und ersetzt so die nukleare Koordinate R durch deren Erwartungswert $\langle \chi | \underline{R} | \chi \rangle$. Delos et al. (Delos 1972) haben gezeigt, daß ab Einschußenergien von 140 eV ein Zerfließen von χ während des Stoßes vernachlässigt werden kann. Aus praktischen Rechnungen weiß man aber, daß die SCA für weitaus geringere

⁺) Man erhält eine analoge Aussage für selbstkonsistente Einteilchenlösungen der elektronischen SGI.

Kap. II.2

Energien gilt, so daß die Bedingungen der narrow wave packet Entwicklung zu restriktiv sind. Deshalb soll hier eine andere Ableitung diskutiert werden, die ursprünglich auf eine Arbeit von Bates und Holt (Bates 1967) zurückgeht, in der die Nukleonenbewegung in Eikonalnäherung beschrieben wird. Beide Ableitungen führen zu denselben Gleichungen aber unter unterschiedlich restriktiven Bedingungen.

Faßt man (7) als Differentialgleichung für χ auf, abhängig von den Erwartungswerten aller elektronischen Größen, so erhält man

$$\begin{aligned} & [i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\langle \phi | \nabla_R | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \nabla_R - U(\underline{R}, t)] \chi(\underline{R}, t) = 0 \\ & U(\underline{R}, t) = V_{NN} + \frac{1}{\langle \phi | \phi \rangle} \langle \phi | \hat{H}_E - i\hbar\partial_t - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R | \phi \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

worin man $U(\underline{R}, t)$ als effektives internukleares Potential auffassen kann. Mit dem üblichen WKB Ansatz

$$\chi(\underline{R}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\underline{R}, t)\right) \quad (9)$$

ergibt sich eine Differentialgleichung für $S(\underline{R}, t)$

$$\begin{aligned} -\partial_t S(\underline{R}, t) - \frac{1}{2\mu} (\nabla_R S(\underline{R}, t))^2 - U(\underline{R}, t) = \\ - \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\Delta_R + 2 \frac{\langle \phi | \nabla_R | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \nabla_R \right] S(\underline{R}, t), \end{aligned} \quad (10)$$

die gerade der Eikonalgleichung der klassischen Mechanik entspricht, wenn man die Terme der Ordnung $\hbar$ gegenüber allen anderen vernachlässigt. Für diesen Fall ist $S_0(\underline{R}, t)$ die klassische Wirkungsfunktion für eine Teilchen der Masse μ , das sich zur Zeit t am Ort $\underline{R}$ befindet und den Impuls $\underline{P} = \nabla S_0(\underline{R}, t) = \mu \dot{\underline{R}}$ besitzt.

Die klassische Näherung gilt also, wenn

$$\begin{aligned} \text{a) } \quad & \hbar |\nabla \underline{P}| \ll P^2 \\ \text{b) } \quad & \left| \frac{\langle \phi | i\hbar \nabla_R | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \right| \ll P. \end{aligned} \quad (11)$$

Kap. II.2

Bedingung (11a) ist die übliche Forderung für die Gültigkeit einer sukzessiven Approximation an die exakte Lösung von (10), nämlich

$$-\partial_t S_n(\underline{R}, t) - \frac{1}{2\mu} (\nabla_{\underline{R}} S_n(\underline{R}, t))^2 - U(\underline{R}, t) = - \frac{i\hbar}{2\mu} [\Delta_{\underline{R}} + 2 \frac{\langle \phi | \nabla_{\underline{R}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}] S_{n-1}(\underline{R}, t) \quad (12)$$

mit

$$-\partial_t S_o(\underline{R}, t) - \frac{1}{2\mu} (\nabla_{\underline{R}} S_o(\underline{R}, t))^2 - U(\underline{R}, t) = 0. \quad (13)$$

Sie ist nicht in den Umkehrpunkten der klassischen Bewegung ($P = 0$) erfüllt. Forderung (11b) bedeutet, daß der kollektive Gesamtimpuls aller Elektronen, hervorgerufen durch die Nukleonenbewegung, klein ist verglichen mit dem Nukleonenimpuls selbst. Diese Bedingung ist wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Nukleonen immer erfüllt (vgl. Kap. I.).

Aus (7) erhält man unter Berücksichtigung der Eikonalgleichung

$$-\phi[U(\underline{R}, t) - V_{NN}] = [-i\hbar\partial_t - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\underline{R}} - i\hbar\dot{\underline{R}}\nabla_{\underline{R}} + \hat{H}_E]\phi.$$

Bedingung (11a) ist äquivalent zu der Forderung, daß sich $U(\underline{R}, t)$ nur langsam mit $\underline{R}$ ändern darf (Dawydow 1974), so daß man mit der Phasentransformation

$$\phi = \gamma \cdot \exp[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t U(\underline{R}, t') dt']$$

unter Vernachlässigung aller Terme der Ordnung $\frac{1}{\mu}$ die elektronische SGI in der SCA erhält ($d_t = \partial_t + \dot{\underline{R}} \nabla_{\underline{R}}$)

$$(i\hbar d_t - \hat{H}_E - V_{NN}) \gamma(\underline{x}, \underline{R}, t) = 0. \quad (14)$$

Die Gleichungen (13) und (14) sind der Ausgangspunkt für alle weiteren Näherungen in der semiklassischen Behandlung atomarer Stöße. So wird i.a. mit dem Argument, daß die zeitliche Änderung der elektronischen Abschirmung für die Nukleonen-

Kap. II.2

bewegung unerheblich ist, das effektive interatomare Potential $U(\underline{R}, t)$ durch ein stationäres Zentralpotential $U(R)$ ersetzt und damit durch Lösung von (13) eine klassische Bahn $\underline{R}(t)$ für die Lösung von (14) vorgegeben. Durch diese "klassische Bahn Näherung" zeichnet man eine Streuebene aus - denn (13) ist nun identisch mit der Keplergleichung, so daß für die Nukleonenbewegung Drehimpulserhaltung gilt - wodurch die elektronische Wellenfunktion eine zusätzliche Symmetrie erhält (vgl. Abschnitt 3). Oft vernachlässigt man für größere Einschußenergien das internukleare Potential ganz - Stoßparameternäherung (IPA) -, so daß man als Lösung von (13) eine gerade Bahn

$$\underline{R}(t) = [v^2 t^2 + b^2]^{1/2} \underline{e}_z$$

erhält, worin b der Stoßparameter und v die konstante Relativgeschwindigkeit (hier in z -Richtung) bedeuten.

Im Rahmen der klassischen Bahnnäherung, also bei Kenntnis von $\underline{R}(t)$, ist das internukleare Potential V_{NN} nur noch eine Funktion der Zeit, so daß eine weitere Phasentransformation

$$\tilde{\phi} = \hat{\phi} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{NN}(R(t')) dt'\right] \quad (15)$$

das Potential aus (14) eliminiert. Selbstverständlich sind alle physikalischen Meßgrößen unabhängig von dieser Phasentransformation. Eine Ausnahme macht die Berechnung differentieller Wirkungsquerschnitte, in der der Phasenfaktor aus rechentechnischen Gründen nicht vernachlässigt werden darf (Mc Carroll 1961) (vgl. Kap. III.5).

3) Symmetrien und Erhaltungsgrößen

Die Gleichungen der SCA sind normerhaltend, solange der elektronische Hamiltonoperator hermitesch ist. Das gleiche gilt auch, wenn eine klassische Bahn vorgegeben wird, wie man einfach durch Einsetzen der SGl (14) in die Bedingung

$$\frac{d}{dt} \langle \phi | \phi \rangle = \langle \dot{\phi} | \phi \rangle + \langle \phi | \dot{\phi} \rangle$$

zeigen kann. Ebenso ist die elektronische SGl zeitumkehrinvariant, d.h. mit $\phi(\underline{x}, \underline{R}, t)$ ist auch $\phi^*(\underline{x}, \underline{R}, -t)$ Lösung der SGl, was ebenfalls direkt aus der Struktur von (14) folgt.

Schwieriger ist die Diskussion der Energieerhaltung. Die Gesamtenergie muß natürlich erhalten sein

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | H | \psi \rangle = 0 \quad ,$$

denn der Hamiltonoperator ist zeitunabhängig. Betrachtet man dagegen die Gleichungen der SCA, so sind sowohl die Nukleonenbewegung als auch die Elektronenbewegung nicht energieerhaltend, da die nukleare Hamiltonfunktion und der elektronische Hamiltonoperator über die klassische internukleare Koordinate zeitabhängig werden. Dies ist physikalisch verständlich, denn es wird ja ein Teil der nuklearen kinetischen Energie benötigt, um Anregung der Elektronen zu bewirken. Dieser Energieaustausch ist möglich im Rahmen der SCA. In der IPA ist die klassische Hamiltonfunktion explizit zeitunabhängig, da man ja das interatomare Potential $U(\underline{R}, t)$ durch ein zeitunabhängiges Zentralpotential $U(R)$ ersetzt, so daß die nukleare Bewegung energieerhaltend wird. Durch die Einführung eines von der Elektronenbewegung unabhängigen Zentralpotentials zwingt man die Nukleonen durch eine äußere Kraft auf eine Bahn, d.h. man führt dem System von außen Energie zu, die zur elektronischen Anregung genutzt werden kann. Tatsächlich ist also die Gesamtenergie im Rahmen der IPA nicht mehr erhalten.

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, wird durch die Vorgabe der klassischen Bahn eine Streuebene ausgezeichnet, was

Kap. II.3

eine Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion zur Folge hat. Wählt man als Streuebene die x-z Ebene, so sind die nuklearen Relativkoordinaten

$$\underline{R}_1 = (X_1, O, Z_1) , \quad \underline{R}_2 = (X_2, O, Z_2)$$

und man erhält für die SGL (14) in kartesischen Koordinaten

$$\begin{aligned} \text{ind}_t \phi(\dots x_j y_j z_j \dots, \underline{R}, t) = & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j (\partial_{x_j}^2 + \partial_{y_j}^2 + \partial_{z_j}^2) - \right. \\ & \sum_j (Q_1 e^2 / ((x_j + X_1)^2 + y_j^2 + (z_j + Z_1)^2)^{1/2} + Q_2 e^2 / ((x_j - X_2)^2 \\ & + y_j^2 + (z_j - Z_2)^2)^{1/2}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} e^2 / ((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{1/2} \\ & \left. + \frac{Q_1 Q_2 e^2}{R} \right] \phi(\dots x_j y_j z_j \dots, \underline{R}, t) . \quad (16) \end{aligned}$$

Da die SGL quadratisch in y_j ist, wird mit $\phi_1 = \phi(\dots x_j y_j z_j \dots, \underline{R}, t)$ auch $\phi_2 = \phi(\dots x_j - y_j z_j \dots, \underline{R}, t)$ Lösung von (16) sein. Außerdem gilt wegen des Superpositionsprinzips, daß mit den Lösungen ϕ_1 und ϕ_2 auch $\phi_1 - \phi_2$ Lösung der SGL ist und natürlich die Norm von $\phi_1 - \phi_2$ erhalten bleibt, also

$$\langle \phi_1 - \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle_t = \langle \phi_1 - \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle_{t_0} . \quad (17)$$

Da aber jeder atomare Anfangszustand symmetrisch in der y-Koordinate ist, gilt mit (17) für beliebige Zeiten

$$\phi(\dots x_j y_j z_j \dots, \underline{R}, t) = \phi(\dots x_j - y_j z_j \dots, \underline{R}, t) .$$

Diese Symmetrie hat keinen physikalischen Ursprung. Sie wird künstlich dadurch eingeführt, daß man das interatomare Potential durch ein Zentralpotential ersetzt, wodurch die nukleare Bewegung drehimpulserhaltend wird und deshalb eine Streuebene auszeichnet.

4) Bemerkungen zum Vielelektronenproblem

Zu lösen bleibt nach der Phasentransformation (15) die zeitabhängige Vielelektronen SGL

$$(\text{ind}_t - \hat{H}_E) \phi(\underline{x}, \underline{R}, t) = 0 \quad (18)$$

unter Vorgabe einer klassischen Bahn $\underline{R} = \underline{R}(t)$. Setzt man für die Vielelektronenfunktion $\phi(\underline{x}, \underline{R}, t)$ ein antisymmetrisiertes Produkt aus Eielektronenfunktionen an

$$\phi(\underline{x}, \underline{R}, t) = \hat{A} \{ \varphi_1(\underline{r}_1, \underline{R}, t) \dots \varphi_N(\underline{r}_N, \underline{R}, t) \} , \quad (19)$$

führt das Hamilton'sche Prinzip der minimalen Wirkung zu den TDHF Gleichungen (Dirac 1930)

$$\text{ind}_t \varphi_j(\underline{r}, \underline{R}, t) = \hat{H}^{\text{HF}} \varphi_j(\underline{r}, \underline{R}, t) \quad (20)$$

$$\hat{H}^{\text{HF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}} - \frac{Q_1 e^2}{|\underline{r} + \underline{R}_1|} - \frac{Q_2 e^2}{|\underline{r} - \underline{R}_2|} + e^2 \left(\int d^3 r' \frac{\rho(\underline{r}', \underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \int d^3 r \frac{\rho(\underline{r}', \underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \right).$$

Gegenüber der SGL (18) sind die TDHF Gleichungen (20) nicht-linear in den Eielektronenorbitalen ($\rho(\underline{r}', \underline{r}) = \sum_k \langle \underline{r}' | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \underline{r} \rangle$). D.h. das Superpositionsprinzip ist auf TDHF Lösungen nicht anwendbar. Seien also insbesondere ξ_1 Lösungen der asymptotischen TDHF Gleichungen (ohne Elektron-Elektron Wechselwirkung zwischen den Elektronen der verschiedenen atomaren Zentren), so werden die α_1^j aus

$$\varphi_j(\underline{r}, \underline{R}, t \rightarrow \infty) = \sum_1 \alpha_1^j(t) \xi_1(\underline{r}, \underline{R}) \quad (21)$$

keinen zeitlichen Grenzwert besitzen, da die Linearkombination (21) selbst nicht Lösung von (20) ist (vgl. Kap. III.3.2, III.4). Man kann also nicht unmittelbar aus (20) Anregungswahrscheinlichkeiten berechnen. Natürlich kann man die Lösung von (20) in Form der Einteilchen Dichtematrix benutzen, um im Retrospekt ein effektives zeitabhängiges Potential zu berechnen.

Kap. II.4

Mit diesem effektiven zeitabhängigen Potential löst man dann die Einelektronen SGL

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\underline{r}, \underline{R}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}} - \frac{Q_1 e^2}{|\underline{r} - \underline{R}_1|} - \frac{Q_2 e^2}{|\underline{r} - \underline{R}_2|} + \hat{V}_{\text{eff}} \right] \psi_j(\underline{r}, \underline{R}, t) , \quad (22)$$

die nun linear in den Einelektronenfunktionen ψ_j ist und damit die Randbedingungen erfüllt.

Da man nur die Diagonale der Dichtematrix zur Konstruktion des effektiven Potentials benötigt, ist es ökonomischer sich von vornherein auf die Berechnung der Dichtefunktion zu beschränken. So kann man, analog zu den hydrodynamischen Grundgleichungen, im Rahmen der Dichtefunktionalmethoden Bewegungsgleichungen für die Dichtefunktion ableiten (Bloch 1933), aus denen sich unmittelbar ein effektives zeitabhängiges Potential berechnen läßt (Horbatsch 1981), mit dessen Hilfe die SGL (22) gelöst wird.

Beide Ansätze verdeutlichen die Bedeutung des Einelektronenproblems ($\hat{V}_{\text{eff}} = 0$). Alle wesentlichen Probleme, die bei der numerischen Lösung von (22) auftreten, können für den Einelektronenfall ausführlich diskutiert werden. Eine Fülle von Vergleichsrechnungen und experimentellen Daten erleichtern den Test numerischer Lösungsmethoden. Eine Methode zur Lösung von (22) mit $\hat{V}_{\text{eff}} = 0$ soll in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

III. Lösung der zeitabhängigen Eielektronen SGI

Im folgenden wird eine Methode zur Lösung der SGI (vgl. Abb. 1)

$$i\partial_t \psi(\underline{r}, \underline{R}(t), t) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Q_1}{r_1} - \frac{Q_2}{r_2}\right) \psi(\underline{r}, \underline{R}(t), t) \quad (1)$$

in der Stoßparameter- bzw. klassischen Bahnnäherung diskutiert. Die Anfangs- und Randbedingungen bestehen in der Forderung (vgl. (I.2)), daß die Lösung $\psi(\underline{r}, \underline{R}, t \rightarrow \pm\infty)$ die zeitlich asymptotischen Schrödingergleichungen

$$i\partial_t \psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Q_{1/2}}{r_{1/2}} - i\underline{v}\nabla_R\right) \psi(\underline{r}, \underline{R}, t) \quad (2)$$

erfüllen muß. D.h. die Lösung zerfällt für $t \rightarrow \pm\infty$ in atomare Wellenfunktionen zentriert auf die unendlich separierten Zentren 1 bzw. 2. $\underline{v}$ ist die Relativgeschwindigkeit vor bzw. nach dem Stoß.

In allen folgenden Rechnungen werden ausschließlich atomare Maßeinheiten benutzt mit der Umrechnung

Länge:	$1a_0$	$= 0.52917 \cdot 10^{-8}$	cm (1. Bohr'scher Radius)
Masse:	$1m_e$	$= 9.108 \cdot 10^{-28}$	g (Elektronenmasse)
Zeit :	$1s.a.u.$	$= 2.419 \cdot 10^{-17}$	sec

1) Überblick über verschiedene Lösungsmethoden

In der Literatur werden verschiedenen Vorschläge zur Lösung der Eielektronen SGI - meist am Beispiel des Systems $H^+ + H(1s)$ - diskutiert, die man in die Gruppen unterteilt:

- a) Integration der SGI im Orts- oder Impulsraum
- b) Darstellung der SGI bezüglich eines Funktionensystems wie
 - b1) bewegte atomare Orbitale
 - b2) Molekülorbitale
 - b3) Pseudozustände.

Bei der direkten Integration der SGI (Maruhn-Rezwani 1979) benutzt man einen Computercode, der mit viel Erfolg in kernphysikalischen Rechnungen (z.B. Koonin 1977) eingesetzt wurde.

Kap. III.1

Probleme, die sich wesentlich auf die Stabilität der Lösung auswirken, bestehen in der numerischen Behandlung des Gitterrandes und in der Auflösung des singulären Coulombpotentials in Kernnähe.

Die Darstellung nach bewegten atomaren Orbitalen ist wohl die älteste Methode. Sie wurde zuerst von Bates (Bates 1958) vorgeschlagen und später von vielen Autoren in umfangreichen Rechnungen wieder aufgegriffen (z.B. Bates 1962, Wilets 1966, Cheshire 1970, Rapp 1972, Gaussorgues 1970, Saha 1980). Ausgangspunkt ist eine Entwicklung der Form

$$\begin{aligned} \psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = & \sum_{\text{NLM}} (a_{\text{NLM}}(t) \varphi_{\text{NLM}}(\underline{r}_1, t) D^+(\underline{r}, t) \\ & + b_{\text{NLM}}(t) \varphi_{\text{NLM}}(\underline{r}_2, t) D^-(\underline{r}, t)) , \end{aligned} \quad (3)$$

worin die φ_{NLM} wasserstoffähnliche Orbitale bezüglich der jeweiligen atomaren Zentren bedeuten. Die Translationsphasen D berücksichtigen die Schwerpunktsbewegung der atomaren Zentren gegenüber dem Nukleonenschwerpunkt. Im Grenzfall unendlich separierter Atome ergibt sich

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} D^{\pm}(\underline{r}, t) = \exp(i(\pm \frac{1}{2} \underline{v} \cdot \underline{r} - \frac{v^2}{8} t)), \quad (4)$$

wenn $\underline{v}$ die Relativgeschwindigkeit der Nukleonen bedeutet. Da die $\varphi_{\text{NLM}} \cdot \exp(i(\pm \frac{1}{2} \underline{v} \cdot \underline{r} - \frac{v^2}{8} t))$ Lösungen der asymptotischen SGI sind, geben $\lim_{t \rightarrow \infty} |a_{\text{NLM}}|^2$ und $\lim_{t \rightarrow \infty} |b_{\text{NLM}}|^2$ die Wahrscheinlichkeit für direkte Anregung bzw. Elektroneneinfang in den Zustand NLM an. Die Existenz dieser Grenzwerte und ihre Unabhängigkeit vom gewählten Koordinatensystem, sowie die Unterdrückung langreichweitiger dynamischer Wechselwirkungen hängen von der richtigen Wahl der Translationsphasen ab (Salop 1979). Das gleiche gilt auch für eine Entwicklung nach Molekülorbitalen (Salin 1980). Der Ansatz für ein homonukleares Zweizentrensystem ist z.B.

$$\begin{aligned} \psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = & \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k [a_k(t) (\chi_k^g(\underline{r}, \underline{R}) + \chi_k^u(\underline{r}, \underline{R}) D^+(\underline{r}, t) \\ & + b_k(t) (\chi_k^g(\underline{r}, \underline{R}) - \chi_k^u(\underline{r}, \underline{R})) \cdot D^-(\underline{r}, t)] * \quad (5) \\ & * \exp \left[-\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t dt' (\epsilon_k^g + \epsilon_k^u) \right] . \end{aligned}$$

χ_k^g und χ_k^u sind gerade bzw. ungerade Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators mit den Eigenwerten ϵ_k^g und ϵ_k^u . Durch geschickte Wahl der M.O. Paare erreicht man asymptotisch eine Übereinstimmung mit atomaren Orbitalen (Schinke 1976), so daß den zeitlichen Grenzwerten der Entwicklungskoeffizienten wieder die Bedeutung von Übergangsamplituden zukommt.

Zu beiden Ansätzen ist zu bemerken, daß die Beschreibung von Ionisationskanälen grundsätzlich ausgeschlossen ist, da die Kontinuumsfunktionen orthogonal zu den jeweiligen Basisfunktionen sind. Wegen der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der A.O. und M.O. bieten sich verschiedene Anwendungsbereiche an. So benutzt man (5) in niederenergetischen Stößen, in denen sich bevorzugt quasimolekulare Zwischenzustände ausbilden, während (3) bessere Ergebnisse bei hohen Relativgeschwindigkeiten liefert, wo die anfängliche atomare Symmetrie der Stoßpartner nur wenig gestört wird.

Eine große Bedeutung erlangte die Darstellung der SGI nach Pseudozuständen

$$\psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \sum_j c_j(t) \phi_j(\underline{r}, \underline{R}) , \quad (6)$$

wie z.B. den Sturm'schen Funktionen (Gallagher 1968, Shakeshaft 1975/1976) oder analytisch definierten Zweizentrenfunktionen (Morrison 1978/1979). Ein Vorteil gegenüber den oben beschriebenen Methoden liegt darin, daß die Matrixelemente aller Operatoren analytisch exakt bekannt sind, was wesentlich die Stabilität des Lösungsganges begünstigt. Außerdem sind solche Funktionensysteme universell einsetzbar - besonders im Hinblick auf die Erweiterung zu Vielelektronensystemen - und setzen nicht erst die Lösung der jeweils korrespon-

Kap. III.1

dierenden stationären SGL voraus. Im übrigen kann man in der Entwicklung (6) eine beliebige Zahl von Basisfunktionen berücksichtigen, was - wiederum im Hinblick auf Vielelektronensysteme - bei einer Entwicklung nach 'physikalischen Basisfunktionen' nicht möglich ist, da die i.a. numerische Diagonalisierung des die Basis erzeugenden Hamiltonoperators nur eine je nach Verfahren begrenzte Zahl gebundener Eigenzustände liefert. Weil die Pseudozustände jedoch nicht die asymptotische SGL erfüllen, kommt dem zeitlichen Grenzwert der Entwicklungskoeffizienten $c(\infty)$ keine physikalische Bedeutung zu, so daß eine Projektion der zeitlich asymptotischen Lösung auf bewegte A.O. unerläßlich wird.

In den folgenden Kapiteln wird an Hand einer speziellen Zweizentrenbasis die Lösung der SGL in einer Darstellung nach Pseudozuständen im Detail diskutiert. Insbesondere wird in Abschnitt 4 die Problematik der 'spuriösen Wechselwirkung' angesprochen. Um vor allem in der zeitlichen Asymptotik ein Gefühl für die Qualität der Basis zu erhalten, dient als numerischer Test das 'inertial bewegte H-Atom' (Abschnitt 7).

2) Matrixdarstellung der SGL

2.1) Transformation der SGL in ein rotierendes Koordinatensystem

In Abbildung 1 ist die Geometrie der klassischen Bewegungsgrößen dargestellt. Bezeichnet man den internuklearen Abstand

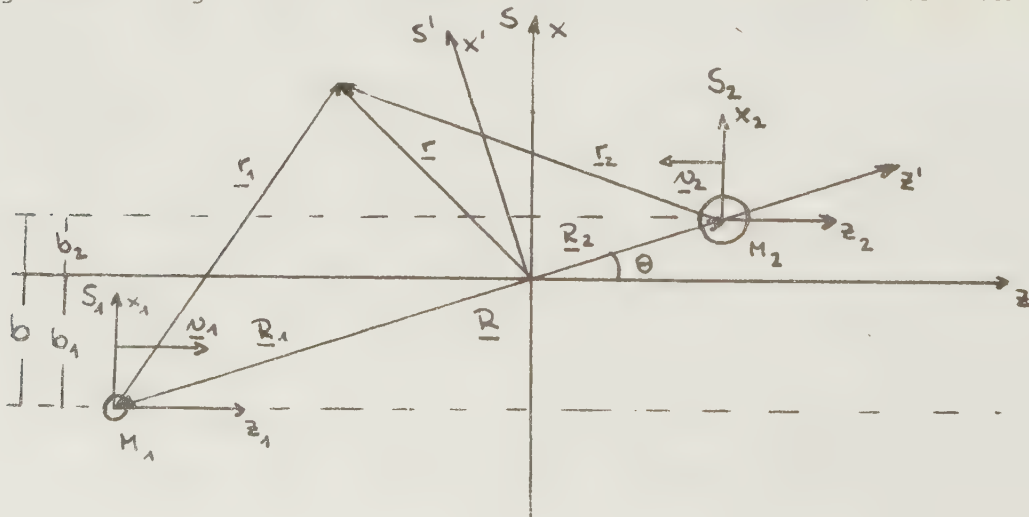


Abb. 1 Geometrie der klassischen Bewegung in der Streuebene

Kap. III.2.1

mit $\underline{R}$, die Relativgeschwindigkeit der Nukleonen mit $\underline{v}$, den Stoßparameter mit b , so erhält man aus den elementaren Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik

$$R_j = \frac{\mu}{M_j} R ; \quad v_j = \frac{\mu}{M_j} v ; \quad b_j = \frac{\mu}{M_j} b ; \quad j=1,2 \quad (7)$$

mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (8)$$

und

$$\underline{R} = \underline{R}_2 - \underline{R}_1 .$$

Um die Eigenschaften einer Zweizentrenbasis optimal nutzen zu können, ist es bequem die SGI (1) in ein rotierendes Koordinatensystem S' zu transformieren, dessen z' -Achse mit der internuklearen Achse zusammenfällt, so daß S' mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$ der Nukleonenbewegung folgt. Eine solche Transformation wird durch den Operator

$$\begin{aligned} \hat{R}(\theta(t)) &= \exp[-i\theta(t)\hat{L}_y] \\ \hat{L}_y &= \hat{l}_y + i(R_x \partial_{R_z} - R_z \partial_{R_x}) \\ \hat{l}_y &= i(x \partial_z - z \partial_x) \end{aligned} \quad (9)$$

beschrieben. Obwohl formal identisch, darf $\hat{L}_y$ nicht als Projektion des Gesamtdrehimpulses interpretiert werden, da die nukleare Relativkoordinate klassisch behandelt wird. Entsprechend gilt denn auch für die Nukleonengeschwindigkeit das Transformationsgesetz

$$\dot{\underline{R}}|_{S'} = \dot{\underline{R}}|_S + \dot{\theta} \underline{e}_y \times \underline{R} . \quad (10)$$

Sei nun $\hat{O}$ ein beliebiger Operator mit $|\psi\rangle = \hat{O}|\varphi\rangle$, so erhält man den Zusammenhang zwischen S und S' über die Äquivalenz

$$\begin{aligned} \langle \underline{r} | \psi \rangle &= \langle \underline{r} | \hat{O} | \varphi \rangle = \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} \hat{O} | \varphi \rangle = \\ \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} \hat{O} \hat{R} \hat{R}^{-1} | \varphi \rangle &= \langle \underline{r}' | \hat{Q} | \varphi \rangle = \langle \underline{r}' | \psi \rangle , \end{aligned} \quad (11)$$

worin $\underline{r}$ und $\underline{r}'$ für eine Komponentenzerlegung der elektronischen Relativkoordinate bezüglich S und S' stehen. Die transformierten Operatoren berechnet man mit Hilfe der Beziehung (Fick 1972)

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{O}} &= \hat{R}^{-1} \hat{O} \hat{R} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\theta)^n}{n!} [\hat{L}_Y, \hat{O}]_{(n)} \\ [\hat{L}_Y, \hat{O}]_{(0)} &= \hat{O} ; [\hat{L}_Y, \hat{O}]_{(1)} = [\hat{L}_Y, \hat{O}] \\ [\hat{L}_Y, \hat{O}]_{(n)} &= [\hat{L}_Y, [\hat{L}_Y, \hat{O}]_{(n-1)}] \quad .\end{aligned}\tag{12}$$

Damit ergibt sich die SGI in S' zu

$$\begin{aligned}\int d^3 r_1' \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} i d_t \hat{R} | \underline{r}_1' \rangle \langle \underline{r}_1' | \hat{R}^{-1} | \psi \rangle = \\ \int d^3 r_1' \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} \hat{H}_E \hat{R} | \underline{r}_1' \rangle \langle \underline{r}_1' | \hat{R}^{-1} | \psi \rangle .\end{aligned}\tag{13}$$

Im einzelnen erhält man für die transformierten Operatoren⁺ wegen $[\hat{L}_Y, \hat{H}_E] = [\hat{L}_Y, \hat{R}^{\nabla}_R] = 0$

$$\begin{aligned}\langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} i d_t \hat{R} | \underline{r}_1' \rangle &= \delta(\underline{r}' - \underline{r}_1') \{ i \partial_t + \dot{\theta} i (x' \partial_z - z' \partial_x) + i \dot{R} \partial_R \} \\ \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} \hat{H}_E \hat{R} | \underline{r}_1' \rangle &= \delta(\underline{r}' - \underline{r}_1') \{ \hat{T}(x' y' z') + V(x' y' z') \} ,\end{aligned}$$

so daß man schließlich (13) umformen kann zu

$$i \partial_t \psi(\underline{r}', t) = (\hat{H}_E(\underline{r}') - i \dot{R} \partial_R + i \dot{\theta} (i \hat{L}_Y(\underline{r}'))) \psi(\underline{r}', t) .\tag{14}$$

Der dynamische Kopplungsterm $\hat{R}^{\nabla}_R$ zerfällt also in Radialkopplung $\dot{R} \partial_R$ und Rotationskopplung $\dot{\theta} i \hat{L}_Y^{++}$. Die Radialkopplung ist ein Maß für die über die internukleare Koordinate impli-

⁺) Man berücksichtige, daß $R_{x'} = \partial_{R_{x'}} = 0$ und $R_{z'} \equiv R$.

⁺⁺) In der Literatur (Rosenthal 1971) findet man häufig die Rotationskopplung mit negativem Vorzeichen. Sie ist dann bezüglich des Streuwinkels $\lim_{t \rightarrow \infty} \Theta(t) = \pi - \lim_{t \rightarrow \infty} \theta(t)$ definiert. so daß sich für die Azimuthalgeschwindigkeit $\dot{\Theta}(t) = -\dot{\theta}(t)$ ergibt.

Kap. III.2.1

zite Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion, während die Rotationskopplung als eine Art Zentrifugalenergie den Übergang in das rotierende Koordinatensystem berücksichtigt. Beide Terme korrigieren die Dynamik des speziell gewählten Koordinatensystems und dürfen in Abwesenheit des Elektron-Nukleon-Potentials keine Wechselwirkung verursachen (vgl. Abschnitt 4 und 7).

Wegen der speziellen Geometrie sind prolat elliptische Koordinaten kartesischen Koordinaten vorzuziehen. Dabei ist aber

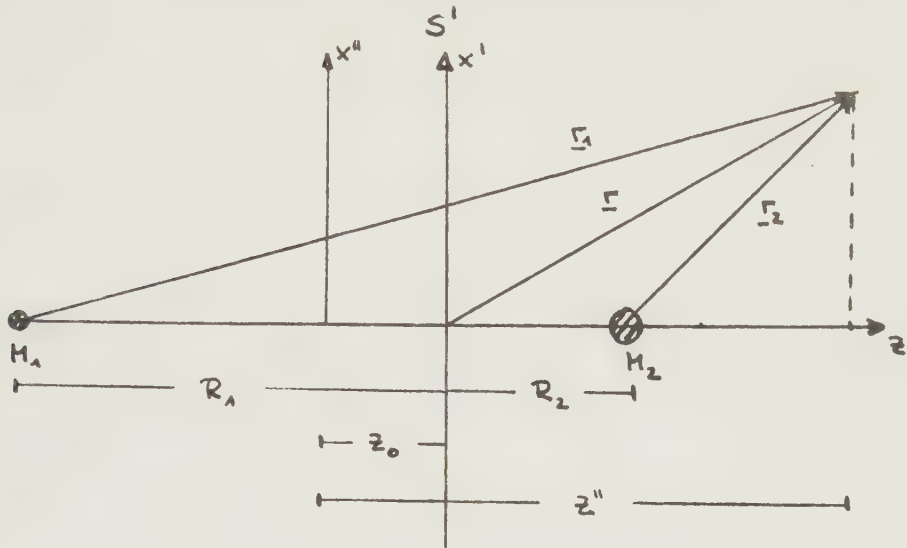


Abb. 2 Elliptische Koordinaten in S'

zu beachten, daß elliptische Koordinaten immer bezüglich des geometrischen Mittelpunktes beider Zentren definiert sind, während das physikalisch relevante System seinen Ursprung im Massenmittelpunkt besitzt. So muß man eine Verschiebung der z'-Koordinate bei der Definition der elliptischen Koordinaten berücksichtigen. Mit (7) kann man aus Abb. 2 ablesen, daß

$$z_0 = \frac{R_1 - R_2}{2} = - \frac{R}{2} \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} =: - \frac{R}{2} M \quad (15)$$

ist, so daß man als elliptische Koordinaten ξ, η, φ definiert

$$\begin{aligned} x' &= \frac{R}{2} [(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} \cos \varphi \\ y' &= \frac{R}{2} [(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} \sin \varphi \\ z' &= z'' - z_0 = \frac{R}{2} (\xi\eta + M) \end{aligned} \quad (16)$$

Kap. III.2.1

bzw. die inverse Transformation

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} \quad , \quad 1 \leq \xi \leq \infty \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} \quad , \quad -1 \leq \eta \leq 1 \\ \varphi &= \arctan \frac{y'}{x'} \quad , \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi\end{aligned} \quad (16')$$

Die Flächen $\xi = \text{const}$ beschreiben prolata Ellipsoide, $\eta = \text{const}$ Hyperboloide mit den atomaren Zentren als Brennpunkten und $\varphi = \text{const}$ Halbebenen unter dem Neigungswinkel φ gegenüber der $x'-z'$ -Ebene.

2.2) Die Zweizentrenbasis

Ausgangspunkt für die meisten Zweizentrenfunktionensysteme sind Wasserstoffmolekülon ähnliche Funktionen, wie sie zuerst von Hylleraas (Hylleraas 1931) für die exakte Lösung des H_2^+ -Problems diskutiert wurden. Insbesondere bei der Berechnung quasimolekularer Zustände zeigte sich die gute Eignung solcher Funktionen (Toepfer 1979, Eichler 1975, Müller 1973, Jaffé 1934). In dieser Arbeit werden Funktionen der Form

$$\begin{aligned}\phi_{nlm} &= \frac{1}{(R/2)^{3/2}} \exp[-\kappa/2] (\xi^2 - 1)^{m/2} L_n^m(\kappa) P_l^m(\eta) \cos m\varphi \\ n &= 0, 1, \dots ; \quad m = 0, 1, \dots ; \quad l = m, m+1, \dots\end{aligned} \quad (17)$$

verwendet. L_n^m und P_l^m sind verallgemeinerte Laguerre- bzw. Legendrepolynome. Die Koordinate $\kappa = (\xi - 1)/a$ ermöglicht durch den Skalenfaktor a Einfluß auf die Asymptotik der Basisfunktionen zu nehmen und so, weitgehend unabhängig vom internuklearen Abstand, das 'Auflösungsvermögen' der Basis zu erhalten (Abschnitt 2.4).

Das Funktionensystem (17) ist vollständig - aber nicht orthogonal - bezüglich des Raumes der möglichen quadratintegrierbaren also gebundenen Lösungen der SGI, obwohl nur gerade Zustände bezüglich φ beschrieben werden können. In Kapitel II.3 wird

Kap. III.2.2

gezeigt, daß infolge der Auszeichnung einer Streuebene durch die Vorgabe einer klassischen Bahn, die Lösung der SGI zu jeder Zeit die Symmetriebedingung $\psi(xyz,t) = \psi(x-yz,t)$ in S

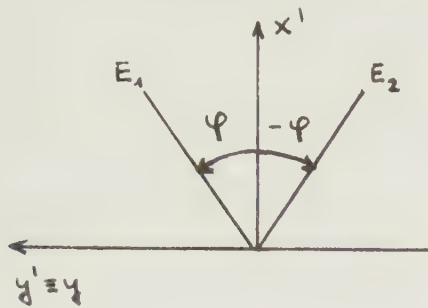


Abb. 3 Symmetrie von ψ

und wegen $y \equiv y'$ auch

$\psi(x'yz',t) = \psi(x'-yz',t)$ in S' erfüllt. Damit folgt aber unmittelbar aus Abb. 3, daß

$\psi(\xi\eta\rho,t) = \psi(\xi\eta-\rho,t)$, d.h. die

Lösung der SGI zu jeder Zeit

gerade bezüglich φ ist. Das be-

deutet insbesondere eine Symme-

trie der Dichte bezüglich der

internuklearen Achse in der

Ebene senkrecht zur Streuachse.

Um die Basisfunktionen (17) übersichtlicher abzählen zu kön-

nen, wird den Quantenzahlen n,l zu jedem Wert von m der

Multiindex $\alpha(m)$ entsprechend Tabelle 1 zugeordnet. Man be-

achte, daß die Bedeutung des Multiindexes sich mit der magne-

tischen Quantenzahl m ändert.

$\alpha(m)$	n	$l(m)$	$\alpha(m)$	n	$l(m)$
1	0	m	$2N+1$	0	$m+2$
2	1	m	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
N	$N-1$	m	$3N$	$N-1$	$m+2$
$N+1$	0	$m+1$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$2N$	$N-1$	$m+1$	$L \cdot N$	$N-1$	$m+L-1$

Tab. 1

Multiindex

2.3) Eigenschaften der Matrixelemente

Mit dem Ansatz

$$\psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \sum_{m, \alpha(m)} c_{\alpha(m), m}(t) \phi_{\alpha(m), m}$$

erhält man zu jedem m die Matrixgleichungen

$$\sum_{m'} S_{mm'} \dot{c}_{m'}(t) = - \sum_{m'} [iH_{mm'} + R_{mm'} - L_{mm'}] c_{m'}(t) \quad (18)$$

mit

$$\begin{aligned} (S_{mm'})_{\alpha(m) \beta(m')} &= \langle \alpha(m), m | \beta(m'), m' \rangle \\ (H_{mm'})_{\alpha(m) \beta(m')} &= \langle \alpha(m), m | \hat{H}_E | \beta(m'), m' \rangle \\ (R_{mm'})_{\alpha(m) \beta(m')} &= \langle \alpha(m), m | \hat{R} \partial_R | \beta(m'), m' \rangle \\ (L_{mm'})_{\alpha(m) \beta(m')} &= \langle \alpha(m), m | \hat{\theta} i l_y | \beta(m'), m' \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

Im Anhang (Kap. VI) werden die Matrixelemente im einzelnen berechnet. Wegen ihrer außerordentlichen Bedeutung für die Stabilität des Lösungsverfahrens sollen hier aber die wichtigsten Auswahlregeln für die Matrixelemente zusammengestellt werden. Mit Hilfe dieser Auswahlregeln bricht die Summation

	$\delta_{mm'}$	$\delta_{ m-m' , 1}$	$\delta_{11'}$	$\delta_{ 1-1' , 2}$	$\delta_{ 1-1' , 1}$
$\underline{S}$	+	-	+	+	-
$\underline{H}$	+	-	+	-	+
$\underline{R}$	+	-	+	+	-
$\underline{L}$	-	+	-	-	+

Tab. 2 Auswahlregeln für die Matrixelemente (19)

über m' in (18) zusammen und man erhält die SGl in expliziter Form

$$\begin{aligned} \dot{c}_m(t) &= - S_m^{-1} [iH_m + R_m] c_m(t) \\ &+ S_m^{-1} L_{m, m+1} c_{m+1}(t) \\ &+ S_m^{-1} L_{m, m-1} c_{m-1}(t) \end{aligned} \quad (20)$$

Radialkopplung und Hamiltonmatrix koppeln nur Zustände mit $\Delta m = 0$. Die Hamiltonmatrix ist verantwortlich für die Kopplung von Real- und Imaginärteilen der komplexen Entwicklungskoeffizienten. Insbesondere koppeln die Diagonalelemente der Hamiltonmatrix Real- und Imaginärteil desselben Koeffizienten, was bei dem langreichweitigen Coulomb Potential schon bei großen internuklearen Abständen zu Oszillationen zwischen Real- und Imaginärteil des jeweiligen Entwicklungskoeffizienten führt. Aus diesem Grund werden z.B. im 'distorted wave' Ansatz (Bates 1959) die Diagonalelemente des Hamiltonoperators über eine Phasentransformation eliminiert. Die Rotationskopplung koppelt Zustände mit $|\Delta m| = 1$ und zerstört damit die Zylindersymmetrie des atomaren Anfangszustandes bezüglich der internuklearen Achse.

Aus der Normerhaltung der SGI

$$\frac{d}{dt} \sum_{\substack{m \\ \alpha(m) \\ \beta(m)}} c_{m\alpha(m)}^*(t) c_{m\beta(m)}(t) \langle \alpha(m), m | \beta(m), m \rangle = 0$$

folgen nach Einsetzen von (20) und deren komplexkonjugierter Gleichung die Symmetriebeziehungen

$$\begin{aligned} \langle \alpha(m), m | \hat{H}_E | \beta(m), m \rangle &= \langle \beta(m), m | \hat{H}_E | \alpha(m), m \rangle \\ \langle \alpha(m), m | \dot{R} \partial_R | \beta(m), m \rangle + \langle \beta(m), m | \dot{R} \partial_R | \alpha(m), m \rangle &= \dot{R} \partial_R \langle \alpha(m), m | \beta(m), m \rangle \\ \langle \alpha(m), m | \dot{\theta} i \hat{L}_y | \beta(m'), m' \rangle &= - \langle \beta(m'), m' | \dot{\theta} i \hat{L}_y | \alpha(m), m \rangle, \end{aligned} \quad (21)$$

da alle Matrixelemente reell sind. Es sei hier nochmals betont, daß die Stabilität des Lösungsverfahrens empfindlich von der Programmierung aller Auswahlregeln und Symmetriebeziehungen abhängt.

Die Matrixelemente werden exakt mit Hilfe von Rekursionsformeln (vgl. Kap. VI) als Funktion des internuklearen Abstandes und des Asymptotikparameters a berechnet. Dabei besitzen alle Matrixelemente die Struktur

$$(\underline{O}_m)_{\alpha(m)\beta(m)} = f(R) \cdot (\underline{O}_m(a))_{\alpha(m),\beta(m)} \quad (22)$$

d.h. sie faktorisieren in R und a. Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um das Lösungsverfahren erheblich zu beschleunigen (vgl. Abschnitt 6).

2.4) Wahl des Asymptotikparameters

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, beeinflusst der Skalierungsfaktor a wesentlich die asymptotischen Eigenschaften der Basis. Der Parameter sollte so gewählt werden, daß die atomaren Anfangs- und Endzustände möglichst gut dargestellt werden können (vgl. Abschnitt 4), d.h. daß der räumlich asymptotische Abfall der Basis möglichst gut mit der Asymptotik der betreffenden atomaren Zustände übereinstimmt. Ein wasserstoffähnlicher Zustand besitzt in elliptischen Koordinaten die Form

$$\varphi_{\text{NLM}}(\underline{r}_{1/2}) = e^{-\frac{QR}{2N}ax} g_{\text{NLM}}(\underline{r}_{1/2}) \quad (23)$$

Vergleicht man (23) mit (17), erhält man für a

$$a = \frac{N}{QR} \quad (24)$$

In Tabelle 3 ist für eine konstante Zahl von Basisfunktionen die Qualität der Darstellung in Abhängigkeit von a zusammengestellt. Die Zahlen in den Spalten 3-9 sind Normen, die folgendermaßen zustande kommen: Zunächst wird der atomare Zustand $|NLM\rangle$ bezüglich der Basis dargestellt. Dann wird diese Darstellung auf den ursprünglichen exakten Zustand projiziert (vgl. Abschnitt 3). Die Betragsquadrate dieser Projektionen sind schließlich ein Maß dafür, wie gut der exakte Zustand durch die Basis repräsentiert wird. Die beste Darstellung erhält man immer, wenn man a entsprechend (24) wählt.

Q	NLM	$\frac{1}{R}$	$\frac{2}{R}$	$\frac{3}{R}$	$\frac{1}{2R}$	$\frac{3}{2R}$	$\frac{1}{3R}$	$\frac{3}{3R}$
1	100	<u>.99951</u>	.99796	.96676	.99845	.99949	.97635	.99948
	200	.9570	<u>1.000</u>	.99342	.48499	.99954	.22484	.72897
	300	.28543	.88719	<u>.96776</u>	.07699	.64573	.03413	.12954
2	100	.96130	.86922	.64225	<u>.96202</u>	.94028	.96194	.96189
	200	<u>.99272</u>	.96082	.81862	.95683	.99021	.74348	.99030
	300	.93261	.97225	.84811	.33933	<u>.99534</u>	.16602	.58535
3	100	.83967	.60556	.34922	.85184	.74955	<u>.85182</u>	.85163
	200	.93568	.79784	.67512	.93669	.89185	.90512	<u>.93691</u>
	300	<u>.96293</u>	.84600	.78017	.69583	.92779	.33768	.91038

Tab. 3 Qualität der Darstellung eines atomaren Zustandes in Abhängigkeit von a. E = 2 keV, R = 30, Basis: n = 0,1,2,3; m = 0,1; l = m,m+1,...,m+11.

Auffallend ist, daß die Güte der Darstellung mit wachsender Kernladung abnimmt, wovon besonders die am stärksten gebundenen Orbitale 1s und 2s betroffen sind. Einerseits werden die Eigenschaften der Basis in der Koordinate ξ durch a optimiert, andererseits verliert die Basis mit kleineren Elektronenbahnradien in η an 'Auflösungsvermögen'. Setzt man als mittleren Bahnradius $r \equiv r_1$, so erhält man aus (16'), daß der Hauptanteil der Elektronendichte in einem Bereich $-1 \leq \eta \leq -1 + 2r/R$ konzentriert ist. Dieser offensichtliche Mangel der Basis - es werden sehr viele Legendrepolynome benötigt, um einen atomaren Zustand darstellen zu können -, infolge der unbefriedigend skalierten η -Abhängigkeit soll in Kapitel VI ausführlicher diskutiert werden.

3) Projektion auf atomare Anfangs- und Endzustände: Kanalentwicklung

Zur Bestimmung der Anfangsbedingung $\underline{c}_m(t_0)$ einerseits und zur physikalischen Interpretation der Lösung $\underline{c}_m(t_f)$ andererseits, ist die Projektion bewegter atomarer Orbitale auf die

Kap. III.3

Basisfunktionen (17) notwendig. Für die numerische Lösung von (20) reicht es i.a. aus, wenn man bei einem internuklearen Abstand $R_0 = 20$ beginnt und das System maximal bis zu einem Abstand von $R_f = 50$ separieren läßt. Ein Vergleich mit Abb. 1 zeigt, daß für große Stoßparameter S und S' selbst in der zeitlichen Asymptotik noch um einen beträchtlichen Winkel zueinander gedreht sind (Zahlenbeispiel: $b = 8$, $R = 20$, $\theta = 23.6^\circ$). Da aber die atomaren Orbitale bezüglich der z -Achse und die Basisfunktionen bezüglich der z' -Achse quantisiert sind, muß man bei der Projektion die Drehung von S' gegenüber S berücksichtigen.

Unter der Voraussetzung, daß eine beliebige klassische Bahn für große R immer in eine gerade Bahn übergeht, auf der sich die Nukleonen mit der konstanten Relativgeschwindigkeit $\underline{v} = \underline{v}_1 - \underline{v}_2$ bewegen, läßt sich jeder Zustand, der bezüglich der atomaren Systeme S_1 bzw. S_2 (Abb. 1) definiert ist, in S wie folgt transformieren:

$$\begin{aligned}
 S_1 \quad \varphi_{\text{NLM}}(\underline{r}_1, t) &= \langle \underline{r}_1 | \text{NLM}^{\textcircled{1}} \rangle \\
 S \quad \langle \underline{r} | \text{NLM}^{\oplus} \rangle &= \langle \underline{r} | \hat{T}(\underline{\xi}_1) \hat{\Gamma}(\underline{v}_1) | \text{NLM}^{\textcircled{1}} \rangle \\
 S_2 \quad \varphi_{\text{NLM}}(\underline{r}_2, t) &= \langle \underline{r}_2 | \text{NLM}^{\textcircled{2}} \rangle \\
 S \quad \langle \underline{r} | \text{NLM}^{\ominus} \rangle &= \langle \underline{r} | \hat{T}^+(\underline{\xi}_2) \hat{\Gamma}^+(\underline{v}_2) | \text{NLM}^{\textcircled{2}} \rangle.
 \end{aligned} \tag{25}$$

Die Gesamttransformation setzt sich zusammen aus einer Galileitransformation

$$\begin{aligned}
 \hat{\Gamma}(\underline{v}_j) &= \exp[i \underline{v}_j (\underline{r} - t \hat{\underline{p}})] = \exp[i \underline{v}_j \hat{\underline{r}}] \exp[-i \underline{v}_j t \hat{\underline{p}}] * \\
 &\quad * \exp[-\frac{i}{2} \underline{v}_j^2 t]
 \end{aligned} \tag{26}$$

$$\hat{\Gamma}^+(\underline{v}_j) = \hat{\Gamma}^{-1}(\underline{v}_j) = \hat{\Gamma}(-\underline{v}_j)$$

in Richtung der Relativgeschwindigkeit und einer Translation

$$\begin{aligned}
 \hat{T}(\underline{\xi}_j) &= \exp[i \underline{\xi}_j \hat{\underline{p}}] \\
 \hat{T}^+(\underline{\xi}_j) &= \hat{T}^{-1}(\underline{\xi}_j) = \hat{T}(-\underline{\xi}_j)
 \end{aligned}$$

mit den Basisfunktionen (17) $\langle \underline{r}' | \alpha(m), m \rangle$ und dem Drehoperator $\hat{R}$. Zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten formt man (28) in das lineare Gleichungssystem

$$\sum_{\alpha(m')} c_{\alpha(m')} (t_0) \langle \beta(m') m' | \alpha(m') m' \rangle = \langle \beta(m'), m' | \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle \quad (29)$$

um, in dem die Auswahlregeln für die Überlappmatrix der Basisfunktionen berücksichtigt wurden (Tab. 2). Aus (29) erhält man stets eine eindeutige Lösung, da die Überlappmatrix immer Höchstrang besitzt. Den inhomogenen Teil des Gleichungssystems formt man mit Hilfe von (25) um

$$\begin{aligned} \langle \beta(m'), m' | \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle &= \langle \beta(m'), m' | (\hat{R}^{-1} \hat{T}(\underline{\xi}_1) \Gamma(\underline{v}_1) \hat{R}) \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle \\ &=: \langle \beta(m'), m' | \hat{O}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle \end{aligned}$$

und erhält unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation im diskreten Funktionenraum

$$\begin{aligned} \langle \beta(m'), m' | \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle &= \sum_{N_1 L_1 M_1} \langle \beta(m'), m' | \hat{O}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | N_1 L_1 M_1^{\oplus} \rangle * \\ &\quad * \langle N_1 L_1 M_1^{\oplus} | \hat{R}^{-1} | NLM^{\oplus} \rangle \quad (30) \\ &= \sum_{M_1} d_{MM_1}^L(\theta) \langle \beta(m'), m' | \hat{O}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | NLM_1^{\oplus} \rangle, \end{aligned}$$

worin $(d_{MM_1}^L)$ die Wignermatrix zum Drehimpuls L bedeutet⁺). Beschränkt man sich in der Anfangsbedingung auf den Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms, vereinfacht sich (30) zu

$$\langle \beta(m'), m' | \hat{R}^{-1} | 100^{\oplus} \rangle = \langle \beta(m'), m' | \hat{O}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | 100^{\oplus} \rangle. \quad (30')$$

Als geometrische Interpretation von (30) erhält man die Aus-

⁺) Da die Funktionen $\langle \underline{r}' | N_1 L_1 M_1^{\oplus} \rangle$ unabhängig von der nuklearen Relativkoordinate sind, gilt

$$\langle N_1 L_1 M_1^{\oplus} | \exp[i\theta \hat{L}_y] | NLM^{\oplus} \rangle = \langle N_1 L_1 M_1^{\oplus} | \exp[i\theta \hat{L}_y] | NLM^{\oplus} \rangle = d_{MM_1}^L \delta_{N_1 N} \delta_{L_1 L}$$

Kap. III.3.2

sage: wenn man zunächst einen atomaren Zustand des Systems S_1 in das System S transformiert und ihn dann bezüglich des rotierenden Systems S' darstellt, so ist dies äquivalent zur Transformation des atomaren Zustandes in ein rotierendes atomares System S_1' und anschließender Galileitransformation in S' . Dabei ist natürlich zu beachten, daß $[\hat{r}, \hat{R}] \neq 0$!

3.2) Kanalentwicklung

Um alle Anregungsmechanismen im Atom beschreiben zu können, entwickelt man die Lösung der SGI in 'rechts' bzw. 'links' bewegte atomare Orbitale

$$\sum_{\alpha(m), m} c_{\alpha(m), m}(t) \langle \underline{r}' | \alpha(m), m \rangle = \sum_{N'L'M'} \{ a_{N'L'M'} \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} | N'L'M' \oplus \rangle + b_{N'L'M'} \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} | N'L'M' \ominus \rangle \}. \quad (31)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a_{NLM} und b_{NLM} erhält man aus den gekoppelten Gleichungssystemen

$$\begin{aligned} a_{NLM} &= \sum_{\alpha(m), m} c_{\alpha(m), m}(t) \langle NLM \oplus | \hat{R} | \alpha(m), m \rangle \\ &- \sum_{N'L'M'} b_{N'L'M'} \langle NLM \oplus | N'L'M' \ominus \rangle \\ b_{NLM} &= \sum_{\alpha(m), m} c_{\alpha(m), m}(t) \langle NLM \ominus | \hat{R} | \alpha(m), m \rangle \\ &- \sum_{N'L'M'} a_{N'L'M'} \langle NLM \ominus | N'L'M' \oplus \rangle. \end{aligned} \quad (32)$$

Natürlich sind sowohl die $\{|NLM \oplus\rangle\}$ als auch die $\{|NLM \ominus\rangle\}$ vollständige Funktionensysteme des Hilbertraumes, so daß man in (31) formal mit einer Darstellung nach einem übervollständigen Funktionensystem arbeitet. Dies äußert sich in Interpretationsschwierigkeiten der a_{NLM} und b_{NLM} , denn offensichtlich sind beide Koeffizientensätze über die Matrixele-

Kap. III.3.2

mente $\langle \text{NLM}^{\ominus} | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\oplus} \rangle$ gekoppelt. Physikalische Bedeutung als Anregungswahrscheinlichkeiten in den Zustand $|\text{NLM}\rangle$ des jeweiligen Atoms kommt den $|a_{\text{NLM}}|^2$, $|b_{\text{NLM}}|^2$ erst dann zu, wenn für die relevanten Kanäle die Überlappmatrixelemente vernachlässigbar klein werden. Man unterteilt dann den Hilbertraum in zwei Teilräume der auf das jeweilige atomare System bezogenen Funktionen.

Physikalisch interpretiert sind die Überlappmatrixelemente $\langle \text{NLM}^{\ominus} | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\oplus} \rangle$ ein Maß für die Möglichkeit, daß das Elektron noch zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht werden kann (Kopplung zwischen a_{NLM} und b_{NLM}). Die Berechnung der Überlappmatrixelemente bietet also eine zusätzliche Kontrolle darüber, daß die atomaren Zentren weit genug separiert sind.

Obwohl natürlich ein Skalarprodukt koordinatensysteminvariant ist, ist es für die spätere numerische Auswertung der Integrale bequemer, die Überlappmatrixelemente im rotierenden Koordinatensystem zu berechnen. So ergibt sich analog zu Abschnitt 3.1

$$\begin{aligned}
 & \langle \text{NLM}^{\ominus} | \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}^{\dagger} | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\oplus} \rangle = \\
 & \langle \text{NLM}^{\textcircled{2}} | \hat{\Gamma}^{\dagger}(\underline{v}_2) \hat{\mathbf{T}}^{\dagger}(\underline{\xi}_2) \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}^{\dagger} \hat{\Gamma}(\underline{v}_1) \hat{\mathbf{T}}(\underline{\xi}_1) | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\textcircled{1}} \rangle = \\
 & \langle \text{NLM}^{\textcircled{2}} | \hat{\mathbf{R}}\{\hat{\mathbf{R}}^{\dagger}\hat{\Gamma}^{\dagger}(\underline{v}_2) \hat{\mathbf{T}}^{\dagger}(\underline{\xi}_2) \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}^{\dagger} \hat{\Gamma}(\underline{v}_1) \hat{\mathbf{T}}(\underline{\xi}_1) \hat{\mathbf{R}}\} \hat{\mathbf{R}}^{\dagger} | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\textcircled{1}} \rangle = \\
 & \sum_{\substack{\text{N}_1\text{L}_1\text{M}_1 \\ \text{N}_2\text{L}_2\text{M}_2}} \langle \text{NLM}^{\textcircled{2}} | \hat{\mathbf{R}} | \text{N}_1\text{L}_1\text{M}_1^{\textcircled{2}} \rangle \langle \text{N}_1\text{L}_1\text{M}_1^{\textcircled{2}} | \hat{\mathbf{O}}^{\dagger}(\underline{\xi}_2, \underline{v}_2) \hat{\mathbf{O}}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | \text{N}_2\text{L}_2\text{M}_2^{\textcircled{1}} \rangle * \\
 & * \langle \text{N}_2\text{L}_2\text{M}_2^{\textcircled{1}} | \hat{\mathbf{R}}^{\dagger} | \text{N}'\text{L}'\text{M}'^{\textcircled{1}} \rangle = \\
 & \sum_{\text{M}_1\text{M}_2} d_{\text{MM}_1}^{\text{L}} d_{\text{M}'\text{M}_2}^{\text{L}'} \langle \text{NLM}_1^{\textcircled{2}} | \hat{\mathbf{O}}^{\dagger}(\underline{\xi}_2, \underline{v}_2) \hat{\mathbf{O}}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | \text{N}'\text{L}'\text{M}_2^{\textcircled{1}} \rangle .
 \end{aligned} \tag{33}$$

Im Fall der separierten Atome erhält man schließlich die Wahrscheinlichkeit für direkte Anregung $|a_{\text{NLM}}|^2$ bzw. Elektronenaustausch in den Zustand $|\text{NLM}^{\ominus}\rangle$ bzw. $|b_{\text{NLM}}|^2$ aus (32)

$$\begin{aligned}
 |a_{\text{NLM}}|^2 &= \left| \sum_{\alpha(m), m} c_{\alpha(m), m}(t_f) \sum_{\text{M}_1} d_{\text{M}_1\text{M}}^{\text{L}} \langle \text{NLM}_1^{\textcircled{1}} | \hat{\mathbf{O}}^{\dagger}(\underline{\xi}_1, \underline{v}_1) | \alpha(m), m \rangle \right|^2 \\
 |b_{\text{NLM}}|^2 &= \left| \sum_{\alpha(m), m} c_{\alpha(m), m}(t_f) \sum_{\text{M}_1} d_{\text{M}_1\text{M}}^{\text{L}} \langle \text{NLM}_1^{\textcircled{2}} | \hat{\mathbf{O}}^{\dagger}(\underline{\xi}_2, \underline{v}_2) | \alpha(m), m \rangle \right|^2 .
 \end{aligned} \tag{34}$$

Kap. III.3.2

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für beide Reaktionstypen ergibt sich aus der Bessel'schen Ungleichung

$$\sum_{\text{NLM}} \{ |a_{\text{NLM}}|^2 + |b_{\text{NLM}}|^2 \} \leq 1 \quad . \quad (35)$$

Gilt in (35) '<', so hat dies zwei mögliche Ursachen: 1) bei der Lösung der SGI werden zu wenige Basisfunktionen berücksichtigt, so daß physikalische Information verloren geht, obwohl die Normerhaltung der Lösung der SGI numerisch erfüllt ist (vgl. Abschnitt 6) oder 2) - soweit die Basis Kontinuumszustände darstellt - die Kanalentwicklung (31) ist nicht vollständig, d.h. $\psi(\underline{r}, t_f)$ beinhaltet zusätzlich Ionisationskanäle. Mit einiger Sorgfalt kann man versuchen, beide Ursachen zu trennen und so aus dem Normverlust (35) eine Gesamtwahrscheinlichkeit für Ionisation ablesen. Dies soll in Kapitel IV ausführlicher diskutiert werden.

4) Bedingungen für die zeitliche Invarianz von Übergangsamplituden

In neueren Veröffentlichungen (Salin 1980 und Referenzen darin) wurde darauf hingewiesen, daß eine beschränkte Zahl von Basisfunktionen zu langreichweitigen spuriösen Wechselwirkungen führen kann, so daß die Übergangsamplituden vom Koordinatensystem abhängig sind und keinen zeitlichen Grenzwert besitzen. Insbesondere in der Darstellung der SGI nach Molekülorbitalen wird immer wieder die Frage nach bestmöglichen Translationsphasen gestellt, deren Berücksichtigung die M.O. Basis so verbessern soll, daß man auch mit wenigen M.O. vor allem die langreichweitige Radialkopplung vermeiden kann. Formuliert man die SGI in der M.O. Basis, die ja den Hamiltonoperator diagonalisiert

$$\dot{a}_n = - \sum_{j=1}^N a_j(t) \langle \chi_n | \hat{R} \partial_R - \hat{\theta} i \hat{l}_Y | \chi_j \rangle \cdot \exp[-i \int_{-\infty}^t dt' (\epsilon_j - \epsilon_n)], \quad (36)$$

so sieht man, daß der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} a_n(t)$ zeitlich stabil

Kap. III.4

ist, wenn die Summe in (36) asymptotisch verschwindet. Dies versucht man dadurch zu erreichen, daß man restriktiver fordert jeder einzelne Summand solle asymptotisch verschwinden, was erhebliche noch ungelöste Anforderungen an die M.O. Basis stellt.

Einer Argumentation Rieras (Riera 1977, 1976) folgend, sollen Bedingungen formuliert werden, die garantieren, daß die Gesamtkopplung asymptotisch verschwindet, ohne komplizierte Translationsphasen einführen zu müssen.

Sei ψ_i die Lösung der SGI zu einer Anfangsbedingung φ_i und $\hat{T}$ ein Operator, der zu einer beliebigen Koordinatentransformation korrespondiert, so ist die Anregungswahrscheinlichkeit in einen Zustand φ_f

$$\begin{aligned} |a'_{if}|^2 &= \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_f | \psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_f | \hat{T}^+ \hat{T} | \psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_f' | \psi_i' \rangle \right|^2 = |a'_{if}|^2 \end{aligned} \quad (37)$$

unabhängig vom speziell gewählten Koordinatensystem. Sei nun $\hat{P}_K$ der Projektionsoperator, der die Lösung ψ_i auf den Unterraum der K Basisfunktionen (17) projiziert

$$\hat{P}_K = \sum_{\substack{\alpha(m), m \\ \beta(m)}}^K |\alpha(m), m\rangle \langle \alpha(m), m| \beta(m), m\rangle \langle \beta(m), m|, \quad (38)$$

so gilt für die dargestellte Lösung

$$\begin{aligned} |a'_{if}|^2 &= \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_f | \hat{P}_K | \psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_f | \hat{T}^+ \hat{T} \hat{P}_K | \psi_i \rangle \right|^2 \neq |a'_{if}|^2, \end{aligned} \quad (39)$$

solange $[\hat{T}, \hat{P}_K] \neq 0$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden also abhängig vom Koordinatensystem. Weiß man allerdings, daß die Zahl der möglichen Anregungen auf z.B. M Kanäle beschränkt ist, so gilt

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M a_{ij} |\varphi_j\rangle$$

bzw.

$$\hat{P}_K |\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M a_{ij} \hat{P}_K |\varphi_j\rangle \quad (40)$$

und man erhält

$$|a_{if}|^2 = \left| \sum_j \lim_{t \rightarrow \infty} a_{ij} \langle \varphi_f | \hat{P}_K | \varphi_j \rangle \right|^2. \quad (41)$$

Wählt man die Basis so, daß diese M Kanalfunktionen exakt dargestellt werden können, also

$$\hat{P}_K |\varphi_j\rangle = |\varphi_j\rangle \quad j = 1, \dots, M, \quad (42)$$

so wird (41) trivial und man erhält aus (39) die Koordinatenunabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Eine ähnliche Überlegung führt zum Beweis der Existenz des zeitlichen Grenzwertes. Setzt man in die SGI in der Entwicklung

$$\begin{aligned} i\partial_t \hat{P}_K |\psi_i\rangle &= [\hat{H} - i\dot{R}\partial_R + i\dot{\theta}\hat{L}_Y] \hat{P}_K |\psi_i\rangle \\ &=: \hat{Q}\hat{P}_K |\psi_i\rangle \end{aligned}$$

(40) ein und berücksichtigt (42), so erhält man

$$i \sum_{f=1}^M \dot{a}_{if} |\varphi_f\rangle = \sum_{f=1}^M a_{if} [\hat{Q} - i\partial_t] |\varphi_f\rangle + |R\rangle \quad (43)$$

mit

$$|R\rangle = \sum_{f=M+1}^{\infty} [a_{if}(Q - i\partial_t) \hat{P}_K |\varphi_f\rangle - i\dot{a}_{if} \hat{P}_K |\varphi_f\rangle].$$

Die Kanalfunktionen $|\varphi_f\rangle$ erfüllen die zeitlich asymptotische SGI, so daß sich in Matrixdarstellung ergibt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{a}_{if} = -i \langle \varphi_f | R \rangle.$$

Kap. III.4

Nach Voraussetzung sollen aber nur die ersten M Kanäle geöffnet sein, so daß $a_{if} = 0$, $f > M$ und damit

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{a}_{if} = 0 \quad .$$

Wählt man also die Basis so, daß der Anfangszustand und alle möglichen Endzustände in dem Unterraum der Basisfunktionen liegen, hat man gewährleistet, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten zeitlich stabil und unabhängig vom Koordinatensystem werden. Das impliziert natürlich noch nicht, daß die $|a_{if}|^2$ die 'richtige Physik' beschreiben, denn die so gewählte Basis könnte im eigentlichen Streubereich z.B. unphysikalische Rotationskopplung hervorrufen. Ein mögliches physikalisches Testsystem ist das inertial bewegte Wasserstoffatom, das ein erstes Kriterium für die Wahl der Basis gibt (vgl. Abschnitt 7).

5) Totale und differentielle Wirkungsquerschnitte

Für die Berechnung von Wirkungsquerschnitten ist die möglichst exakte Erfüllung der Randbedingungen eine unerläßliche Voraussetzung. Kennt man die Übergangsamplituden $a_{NLM}(b)$, $b_{NLM}(b)$ für direkte und Transferanregung in Abhängigkeit vom Stoßparameter, so ist der Zusammenhang mit totalen Wirkungsquerschnitten (z.B. für direkte Anregung)

$$\sigma_{NLM} = 2\pi \int_0^{\infty} b db \left| a_{NLM}(b) - \delta_{N1} \delta_{L0} \delta_{M0} \right|^2 \quad . \quad (44)$$

Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung $|a_{100}(b)-1|^2$, wenn die Anfangsbedingung einem atomaren $1s$ Zustand entspricht. I.a. sind die Übergangswahrscheinlichkeiten schwach oszillierende Funktionen des Stoßparameters, so daß eine numerische Integration von (44) keine Schwierigkeiten bereitet. Wesentlich kritischer ist hingegen die Berechnung differentieller Wirkungsquerschnitte. Mc Carroll und Salin (Mc Carroll 1968) haben für differentielle Wirkungsquerschnitte im Rahmen der SCA die Beziehung

$$\frac{d\sigma_{NLM}}{d\Omega} = 2\pi \mu^2 v^2 \left| \int_0^\infty b db (a_{NLM}(b) - \delta_{N1} \delta_{LO} \delta_{MO}) J_M(\eta b) \right|^2 \quad (45)$$

$$\eta = 2\mu v \sin \frac{\theta}{2}$$

abgeleitet. Darin bedeuten: θ der Streuwinkel im Schwerpunktsystem und J_M die Besselfunktion M -ter Ordnung. Zunächst erscheint eine Definition von differentiellen Wirkungsquerschnitten im Rahmen der IPA - $\theta=0^\circ$ - sinnlos. Selbst bei Vorgabe einer klassischen Bahn sind Stoßparameter und Streuwinkel voneinander abhängige Größen, so daß die Übergangswahrscheinlichkeiten $|a_{NLM}|^2$ selbst ein Maß für differentielle Wirkungsquerschnitte sein sollten. Nates und Holt (Bates 1967) haben gezeigt, daß dies für große Streuwinkel auch tatsächlich zutrifft, während bei kleinen Streuwinkeln experimentell beobachtete Strukturen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht reproduziert werden. Durch die Integration in (45) über den Stoßparameter berücksichtigt man nun alle möglichen klassischen Bahnen, d.h. man läßt durch die kohärente Überlagerung aller Übergangsamplituden Interferenzeffekte innerhalb der elektronischen Anregung zwischen verschiedenen klassischen Bahnen zu.

Die numerische Integration von (45) ist wegen der stark oszillierenden Besselfunktion (in einem effektiven Integrationsbereich $0 \leq b \leq 8$ bis zu 120 Nullstellen) außerordentlich schwierig. Da man die SGI wegen des zeitlichen Rechenaufwandes nur für eine begrenzte Zahl von Stoßparametern (< 30) löst, konvergieren Standardquadraturen nicht. Für die Integration von

$$I(\eta) = \int_0^\infty f(b) J_M(\eta b) db \approx \int_0^{b_{\max}} f(b) J_M(\eta b) db \quad (46)$$

werden deshalb die drei folgenden Verfahren angewandt, in die die Annahme eines kompakten effektiven Integrationsintervalls eingeht:

- a) Numerische Integration unter Abspaltung des oszillierenden Kernes.

Kap. III.5

Besitzt die Funktion $f(b)$ die Eigenschaft, daß man sie in eine Potenzreihe

$$f(b) = \sum_{j=0}^{N-1} c_j y^j \quad (47)$$

entwickeln kann, so zerfällt $I(\eta)$ näherungsweise in die Teilintegrale

$$I(\eta) = \sum_{j=0}^{N-1} c_j K_j(\eta) \quad (48)$$

$$K_j(\eta) = \int_0^{b_{\max}} b^j J_M(\eta b) db,$$

mit der Forderung, daß die Integrale $K_j(\eta)$ durch die Quadraturformel

$$K_j(\eta) = \sum_{i=1}^N \omega_i(\eta) b_i^j J_M(\eta b_i) \quad j=0, 1 \dots N-1 \quad (49)$$

exakt integriert werden. Sind die $K_j(\eta)$ analytisch bekannt, so ist (49) ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Gewichte $\omega_i(\eta)$ und man erhält für $I(\eta)$

$$I(\eta) = \sum_{j=0}^{N-1} c_j \sum_{i=1}^N \omega_i(\eta) b_i^j J_M(\eta b_i) \quad (50)$$

$$= \sum_{i=1}^N f(b_i) \omega_i(\eta) J_M(\eta b_i)$$

eine Quadraturformel der Ordnung $N-1$. Um eine akzeptable Verteilung der Gewichte zu ermöglichen, zerlegt man den Integranden nochmals in Teilintervalle, nachdem er vorher auf das Einheitsintervall $[0,1]$ transformiert wurde.

b) Gauß-Legendre-Quadratur mit einer großen Zahl von Stützstellen M und Interpolation der Übergangsamplituden zwischen den N vorgegebenen Impaktparametern.

Die Ordnung des Verfahrens ist $2M-1$, da Gauß'sche Quadraturen zusätzlich zu den Gewichten auch die Stützstellen opti-

Kap. III.5

mieren. Andererseits muß über den vollen Integranden summiert werden, während in Methode a) der oszillierende Kern schon in den Gewichten berücksichtigt ist.

c) Analytische Approximation von $f(b)$ durch einen 'least square fit' nach Funktionen $g_j(b)$, deren Integrale

$$K_j(\eta) = \int_0^{b_{\max}} g_j(b) J_M(\eta b) db$$

analytisch bekannt sind, so daß

$$I(\eta) = \sum_{j=1}^M \alpha_j K_j(\eta)$$

mit der Bedingung für die Koeffizienten α_j

$$\delta \sum_{i=1}^N \left| \sum_{j=1}^M \alpha_j g_j(b_i) - f(b_i) \right|^2 = 0 \quad M < N \quad (51)$$

N ist die Zahl der vorgegebenen Stützstellen und M die Ordnung der Anpassung. Auch hier empfiehlt sich eine Zerlegung in Teilintervalle, denn bei zu großer Ordnung M führt Bedingung (51) zu schlecht konditionierten Gleichungssystemen für die Bestimmung der α_j .

Wie schon in Kapitel II.2 erwähnt, ist das internukleare Potential, das in die Phasentransformation (II.15) eingeht, von Bedeutung für differentielle Wirkungsquerschnitte, da die Phase stoßparameterabhängig⁺⁾ ist und deshalb über sie integriert werden muß. Innerhalb der geraden Bahn Näherung erhält man für die Phase

$$\kappa(b) = \int_{t_0}^{t_f} V_{NN} dt' = \frac{Q_1 Q_2}{v} \ln \left| \frac{vt_f + [v^2 t_f^2 + b^2]^{1/2}}{vt_0 + [v^2 t_0^2 + b^2]^{1/2}} \right| \quad (52)$$

Die Phase verschwindet, wenn $|t_f| = |t_0|$ und ist unabhängig von b , wenn $vt_f \gg b$ und $vt_0 \gg b$. In der Praxis muß man jedoch (45) modifizieren zu

⁺⁾ Dies gilt nicht im strengen Sinn, jedoch in der Praxis nehmen t_0 und t_f endliche Werte an, so daß (52) von b abhängig wird.

$$\frac{d\sigma_{NLM}}{d\Omega} = 2\pi\mu^2 v^2 \left| \int_0^\infty b db \{ a_{NLM}(b) \exp[-i\kappa(b)] - \delta_{N1} \delta_{LO} \delta_{MO} \} \right|^2 * J_M(\eta b) \quad (53)$$

6) Schematischer Lösungsvorgang

Um einen großen Überblick über die im Detail komplizierten Einzelrechnungen zu vermitteln, soll an dieser Stelle in Form eines Flußdiagramms das Lösungsschema des Computerprogramms dargestellt werden. Doch zunächst sei, wie schon in Abschnitt 2.3 erwähnt, auf eine wesentliche Vereinfachung und damit Beschleunigung der Rechnung hingewiesen.

In Abschnitt 2.4 wird gezeigt, daß sich der Asymptotikparameter a umgekehrt proportional zum internuklearen Abstand R ändert. Andererseits zerfällt die Berechnung der Matrixelemente in einen zeitlich aufwendigen Anteil, der nur von a abhängt und einen trivialen R -abhängigen Vorfaktor (22). Diese Eigenschaft wird genutzt, indem a über bestimmte R -Intervalle konstant gewählt wird und die Matrixelemente in jedem Zeitschritt nur mit dem jeweils neuen Vorfaktor multipliziert werden. Um aber nicht die Stabilität der Lösung zu gefährden, muß nach einigen Zeitschritten ein neuer Parameter a' entsprechend (24) gewählt werden. Dazu wird die Lösung zu diesem Zeitpunkt auf die Basis mit dem neuen Parameter projiziert und man erhält die Koeffizienten bezüglich der neuen Darstellung aus dem Gleichungssystem

$$\sum_{\alpha(m')} c_{\alpha(m'), m'}^{a'}(t) \langle \beta(m'), m', a' | \alpha(m'), m', a \rangle = \sum_{\alpha(m')} c_{\alpha(m'), m'}^a(t) \langle \beta(m'), m', a' | \alpha(m'), m', a \rangle \quad (54)$$

Danach werden alle Matrixelemente bezüglich des neuen Parameters berechnet, worauf wiederum für einige Zeitschritte dieser Parameter beibehalten wird, bis Instabilitäten der Lösung erneut die Projektion (54) erfordern. Man muß dabei beachten, daß die Änderung $|a-a'|$ zwischen altem und neuem

Parameter nicht zu groß ist, damit der Überlapp $\langle \dots a' | \dots a \rangle$ nicht verschwindet und somit die Information aus der alten Basis in die neue Basis übertragen werden kann. Die Funktionenräume definiert durch die alte und neue Basis müssen also einen genügend großen Schnittraum besitzen, in dem die darzustellende Lösung $\psi(t)$ liegt. In der Praxis bedeutet dies, eine Differenz $|a-a'|$ so zu wählen, daß der Normverlust

$$\begin{aligned} \Delta N = & \left| \sum_{\substack{\alpha(m), m \\ \beta(m)}} c_{\alpha(m), m}^{*a'} c_{\beta(m), m}^{a'} \langle \alpha(m), m, a' | \beta(m), m, a' \rangle \right. \\ & \left. - \sum_{\substack{\alpha(m), m \\ \beta(m)}} c_{\alpha(m), m}^{*a} c_{\beta(m), m}^a \langle \alpha(m), m, a | \beta(m), m, a \rangle \right| \end{aligned} \quad (55)$$

eine vorgegebene Schranke nicht übertrifft.

Das folgende Flußdiagramm zeigt den prinzipiellen Lösungsablauf. In jedem Zeitschritt wird die Normerhaltung der Lösung

$$N(t) = \sum_{\substack{\alpha(m), m \\ \beta(m)}} c_{\alpha(m), m}^{*} c_{\beta(m), m} \langle \alpha(m), m | \beta(m), m \rangle \quad (56)$$

überprüft. Die Normerhaltung sagt nichts über die physikalische Genauigkeit der Lösung aus, denn sie ist theoretisch für jede noch so schlechte Basis erfüllt, solange die Bedingungen (21) gelten. Aber sie ist ein Maß für die Genauigkeit der numerischen Integration der SGI und dient deshalb zur Schrittweitensteuerung. Die eigentliche Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen (19) erfolgt mit einem modifizierten Runge-Kutta Verfahren (Gill 1951). Typische Rechenzeiten pro Stoßparameter - abhängig von Stoßparameter, Energie und Größe der Basis - liegen zwischen 40 und 300 Sekunden auf der IBM 3032 des Rechenzentrums der Gesellschaft für Schwerionenforschung Darmstadt.

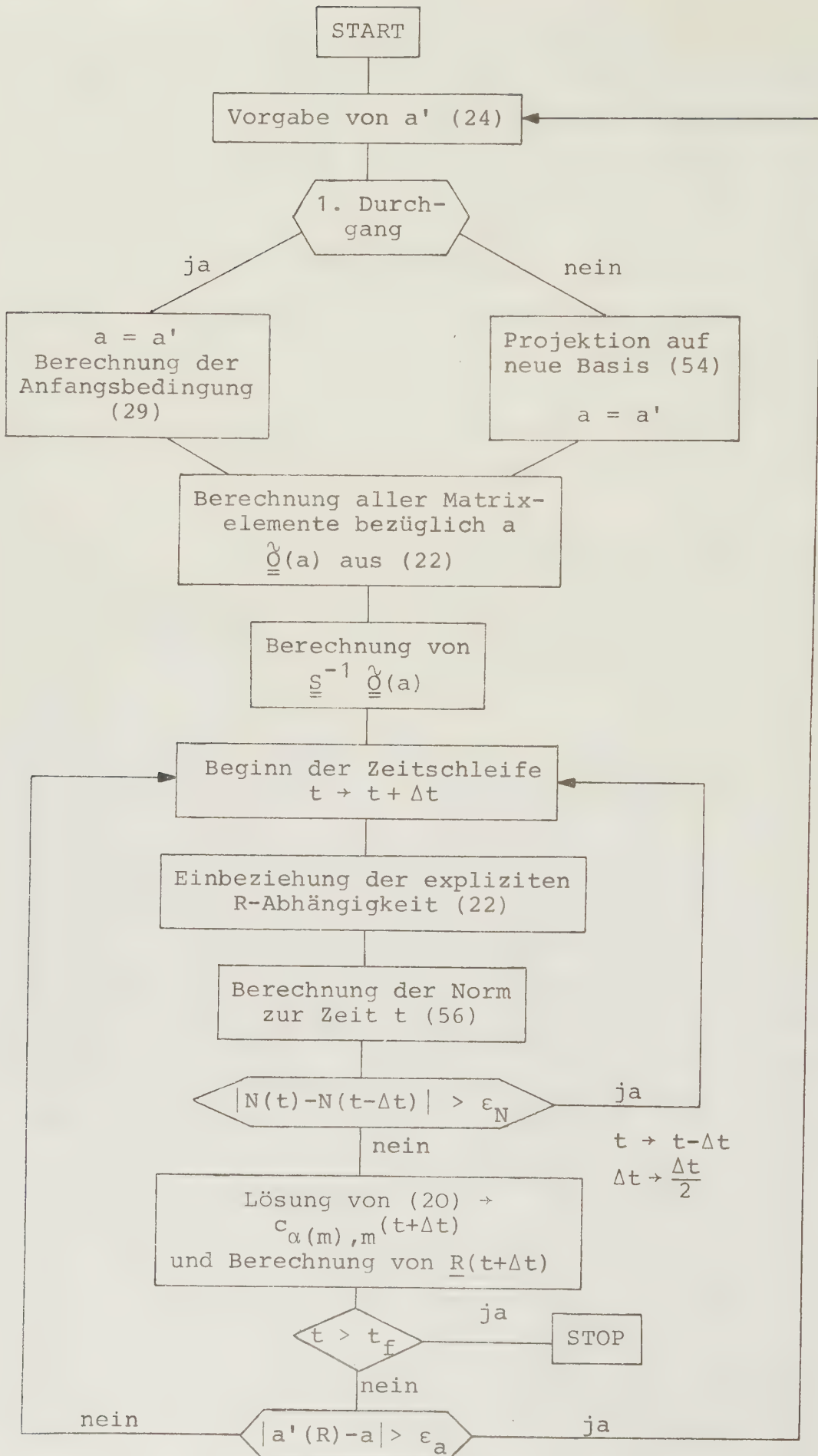


Abb. 5 Flußdiagramm des Computercodes

7) Das inertial bewegte Wasserstoffatom

Ein physikalischer Test für die Qualität der Basis, insbesondere im Hinblick auf die in Abschnitt 4 gemachten Bemerkungen, ist die Lösung der SGL

$$i\partial_t \psi(\underline{r}', t) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_{\underline{r}'} - \frac{Q}{|\underline{r}'+\underline{R}|} - i\dot{\underline{R}}\partial_{\underline{R}} + i\dot{\theta}(\hat{l}\hat{y}) \right] \psi(\underline{r}', t) \quad (57)$$

$$R(t) = [v^2 t^2 + b^2]^{1/2}$$

$$\psi(\underline{r}', t_0) = \langle \underline{r}' | \hat{R}^{-1} | \text{NLM}^\oplus \rangle ,$$

die ein mit konstanter Geschwindigkeit bewegtes wasserstoffähnliches Atom beschreibt. In (57) bedeuten: R der Abstand des atomaren Zentrums vom Koordinatenursprung, v die Relativgeschwindigkeit des Atoms bezüglich des beschreibenden Koordinatensystems S und b der Abstand der geraden Bahn von dessen z -Achse. Das rotierende Koordinatensystem S' ist definiert wie in 2.1 beschrieben. Die Lösung von (57) ist eine sich mit konstanter Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegendes Wasserstoffdichte. Abb. 6 zeigt die Lösung für ein Wasserstoffatom im Grundzustand. Die Elektronendichte in der Streuebene ist bezüglich des rotierenden Koordinatensystems dargestellt, so daß sich das atomare Zentrum entlang der z' -Achse bewegt. Um den experimentellen Abfall der Dichte zu verdeutlichen, werden die Linien konstanter Dichte in logarithmischer Folge gewählt. Abb. 6a stellt die Lösung mit 16 Basisfunktionen dar ($m = 0, 1$; $n = 0, 1$; $l = m, \dots, m+3$). Man sieht deutlich, wie die Dichte im Verlauf der Zeitentwicklung durch unphysikalische Radial- und Rotationskopplung vom Anfangszustand abweicht, sich dann aber wieder regeneriert. Diese Eigenschaft begründet sich darin, daß die Basis für größere R den Wasserstoffgrundzustand gut repräsentiert, während sie für den Innenbereich viel zu klein gewählt ist. Erweitert man die Basis auf 64 Funktionen ($m = 0, 1$; $n = 0, \dots, 3$; $l = m, \dots, +7$) Abb. 6b, verschwinden die dynamischen Kopplungen im Innenbereich und man beobachtet wie zu erwarten die Zeitentwicklung des ungestörten Wasserstoffatoms.

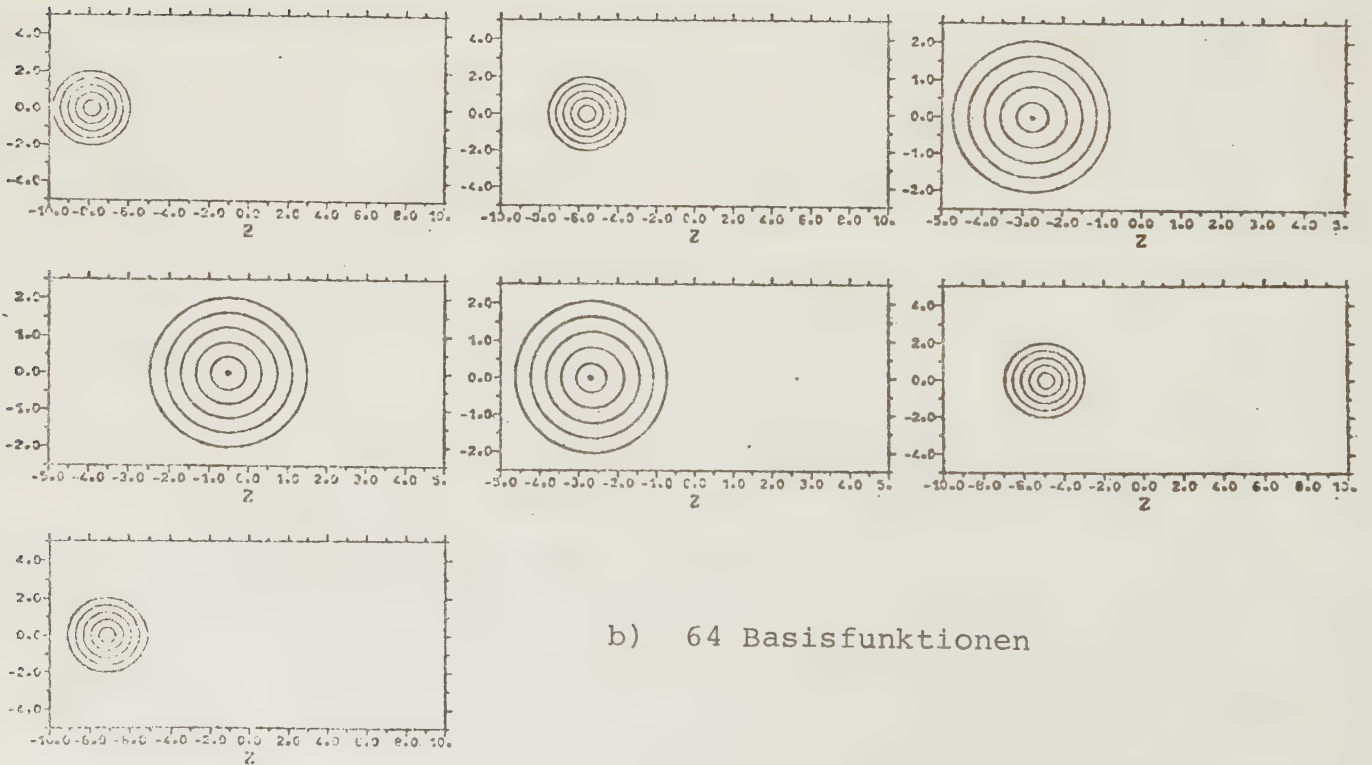
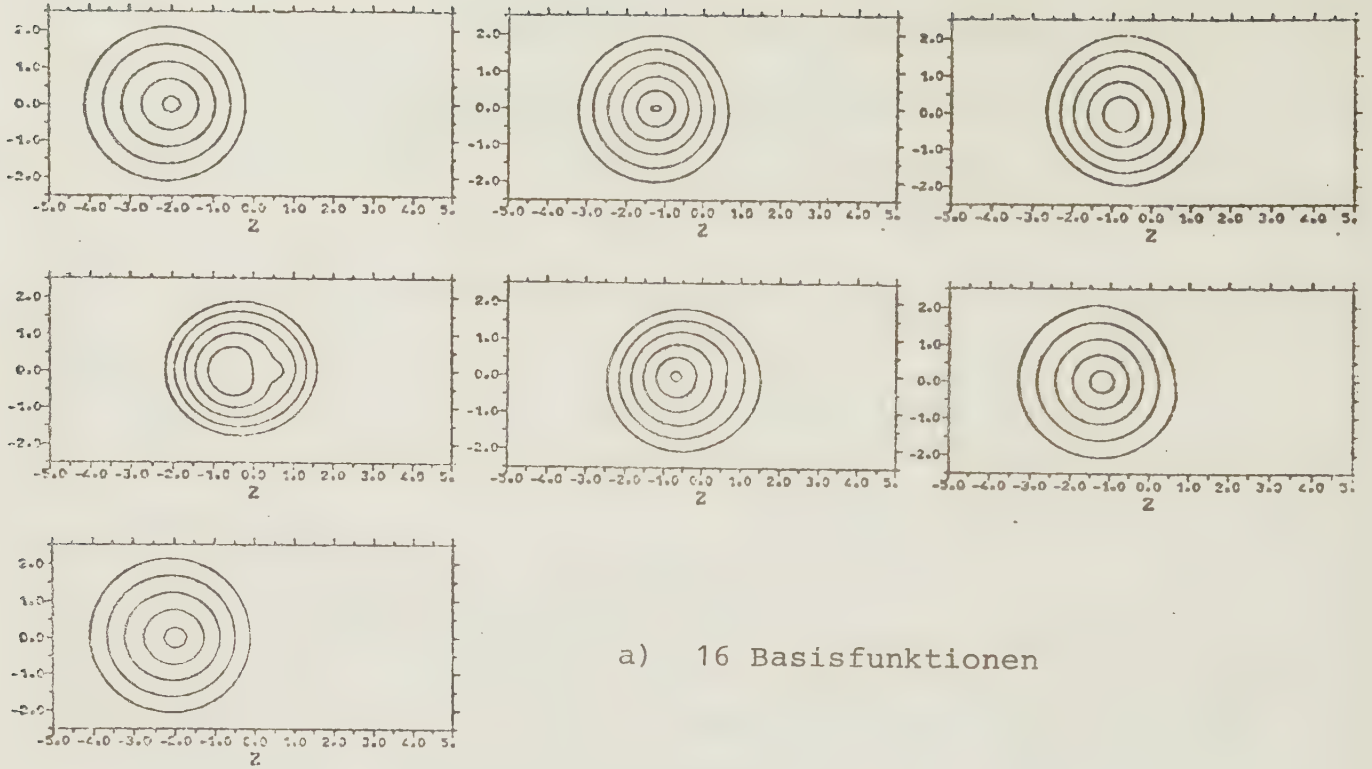


Abb. 6 Bewegtes Wasserstoffatom mit der Energie $E_{\text{LAB}} = 2 \text{ keV}$ und $b = 0.5$.
Werte der Cuts von außen nach innen: 0.006, 0.013, 0.028,
0.06, 0.129

Kap. III.7

Wesentlich empfindlicher von der Zahl der Basisfunktionen hängt die Lösung für große R ab. Außerdem ist, wie in Abschnitt 4 diskutiert, die möglichst exakte Darstellung aller für den Stoßprozeß relevanten Endzustände Voraussetzung zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten. Deshalb ist in Tabelle 4 die Lösung von (57) für verschiedene Anfangszustände NLM, Energien E und Basisgrößen zusammengestellt.

E [keV]	R	N L M	m l n	NORM
2	25	1 0 0	1 12 4	0.98553
"	"	2 0 0	"	0.95408
"	"	2 1 0	"	0.86421
"	"	2 1±1	"	0.90560
"	"	3 0 0	"	0.29339
"	15	3 0 0	2 12 4	0.61766
8	"	1 0 0	1 12 4	0.99548
"	"	2 0 0	"	0.68441
"	"	2 0 0	2 12 4	0.85319
"	"	2 0 0	2 12 5	0.91123
"	"	2 1 0	"	0.89525
"	"	2 1±1	"	0.93926
"	"	3 0 0	"	0.18299
"	"	3 0 0	3 12 5	0.26941
16	"	1 0 0	2 12 4	0.99669
"	"	2 0 0	"	0.62634
"	"	2 0 0	2 12 5	0.72866
"	"	2 0 0	3 12 5	0.83045
"	"	2 1 0	"	0.87730
"	"	2 1±1	"	0.87170

Tab. 4 Inertial bewegtes Wasserstoffatom

Alle Rechnungen beginnen bei einem Abstand von 10 und werden bei verschiedenen Abständen R (Spalte 2) nach Passieren des kleinsten Abstandes $b = 0.5$ abgebrochen. Dabei werden verschiedene Kombinationen von Basisfunktionen getestet, gekennzeichnet durch die Maximalzahl der Quantenzahlen m, l und n

Kap. III.7

(Spalte 4). In allen Rechnungen gilt für den Asymptotikparameter Gleichung (24). Als Maß für die Qualität der Basis dient die in Spalte 5 aus der Kanalentwicklung (34) berechnete Norm, die angibt, wieviel vom Anfangszustand NLM nach der Zeitentwicklung übrig geblieben ist.

Die Hauptschwierigkeit besteht in der Darstellung eines Einzentrenzustandes durch Zweizentrenfunktionen, die inversionssymmetrisch bezüglich des Koordinatenursprunges von S' sind. Während man den strukturlosen Grundzustand verhältnismäßig einfach durch Überlagerung des niedrigsten symmetrischen und antisymmetrischen Zweizentrenzustandes erhält, muß man - ganz analog zur M.O.Basis (Schinke 1976) - mit wachsender Hauptquantenzahl N die Basis mehr und mehr erweitern. Ein anderer deutlicher Mangel ist die starke Energieabhängigkeit der Darstellung. Denn je größer die Relativgeschwindigkeit des Wasserstoffatoms bezüglich S wird, desto stärker oszilliert die Wellenfunktion verursacht durch den geschwindigkeitsabhängigen Translationsfaktor. Um diese energieabhängige Oszillation der atomaren Zustände besser zu repräsentieren, wird in Kapitel V eine Erweiterung der Basis diskutiert. Aus Tabelle 4 kann man als allgemeine Tendenz entnehmen, daß eine Vergrößerung der Basis in der m -Quantenzahl die Darstellung meist erheblich verbessert. Die Ursache liegt in unphysikalischer Rotationskopplung (Kopplung mit $|\Delta m| = 1$), die den Wasserstoffzustand bei zu kleiner Basis bezüglich m mit der Zeit zerstört. Da aber die Rotationskopplung bei kleinen R maximal ist und in der zeitlichen Asymptotik verschwindet, sollte für große R der Wasserstoffzustand weitgehend ungestört bleiben. Diese Behauptung wird durch Tabelle 5 bestätigt, die die zeitliche Entwicklung des Zustandes NLM

E [keV]	R_i	R_f	N L M	m l n	NORM
2	25	7	2 1 0	1 12 4	0.99899
"	15	6.6	3 0 0	2 12 4	0.98981
8	"	8.4	2 1 0	2 12 5	1.0
16	"	7.5	2 0 0	3 12 5	0.95902

Tab. 5 Inertial bewegtes Wasserstoffatom bei großen Abständen R

zwischen den Abständen R_i und R_f zeigt. Obwohl einige Wasserstoffzustände mit höherer N-Quantenzahl in ihrer gesamten Zeitentwicklung durch die jeweils gewählte Basis schlecht repräsentiert werden, so ist ihre Darstellung in der zeitlichen Asymptotik durchaus zufriedenstellend. Dieser Punkt ist aber entscheidend für einen realistischen Stoßprozeß. Denn die Symmetrie des atomaren Anfangszustandes bleibt nur erhalten, solange die Stoßparameter weit voneinander entfernt sind. Bei kleinen internuklearen Abständen werden sich für die hier gewählten Einschußenergien bevorzugt quasimolekulare Zwischenzustände einstellen, die eine Zweizentrenbasis wesentlich besser repräsentieren kann als Einzentrenzustände.

So erscheint es trotz der angedeuteten Mängel der Basis durchaus sinnvoll, einige Eielektronen Streusysteme bei kleinen Einschußenergien ($E_{\text{LAB}} < 25 \text{ keV/Nukleon}$) in der Darstellung nach den Zweizentrenfunktionen (19) zu diskutieren.

IV. Einelektronen Ion-Atom-Streusysteme

1) Das System $H^+ + H(1s)$

Als Test für ein theoretisches Modell eignet sich das System Proton-Wasserstoff besonders gut, denn dafür ist eine Fülle von experimentellen Daten und Vergleichsrechnungen verfügbar. Die Diskussion dieses Systems ist aber auch von physikalischem Interesse, da einige Reaktionsmechanismen von fundamentaler Bedeutung in Fusionsreaktoren sind (Tokamak). Neben direkter Anregung des Elektrons kommt es zu Umlagerungsreaktionen wie Elektronenaustausch und Ionisation. Charakteristisch für symmetrische Stoßsysteme ist der Elektronentransfer in das 1s Niveau des einfallenden Protons. Diese 1s-Resonanz führt zu Oszillationen der Elektronendichte zwischen den atomaren Zentren.

In diesem Kapitel werden für Protonenergien bis 25 keV die zeitliche Entwicklung der Elektronendichte, Übergangswahrscheinlichkeiten und Wirkungsquerschnitte für die wichtigsten Streukanäle untersucht. Die Zahl der benötigten Basisfunktionen - gekennzeichnet durch die maximalen Quantenzahlen m , l und n - wird für die jeweilige Energie in Tabelle 6 angegeben. Dabei ist $m_i \cdot l_i \cdot n_i$ die Gesamtzahl der Basisfunktio-

E [keV]	$m_i \cdot l_i \cdot n_i$	$m_a \cdot l_a \cdot n_a$
2	1 9 4	1 12 4
4	1 9 4	1 12 4
8	2 9 4	2 12 4
16	2 9 5	2 12 5
25	2 9 5	2 12 5

Tab. 6 Basis für $H^+ + H(1s)$

nen, mit der die SGI bei kleinen internuklearen Abständen ($R < 10$) gelöst wird und $m_a \cdot l_a \cdot n_a$ die für den zeitlich asymptotischen Bereich maßgebende Anzahl. Die Ankopplung erfolgt über die Projektion (III.54).

1.1) Die zeitliche Entwicklung der Dichte

Analog zum bewegten Wasserstoffatom zeigen die Abbildungen 7 bis 10 die Zeitentwicklung der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in der Streuebene für verschiedene Stoßparameter und Einschußenergien. Besonders auffallend sind die eingangs erwähnten Oszillationen der Dichte zwischen den atomaren Zentren. Mit wachsender Relativenergie bzw. wachsendem Stoßparameter beobachtet man eine Abnahme der Oszillationen und insbesondere bei doppelter Impaktgeschwindigkeit nur noch halb so viele Schwingungen (vgl. die Abb. 7 und 9). Dieses Verhalten läßt auf eine definierte Stoßzeit schließen, während der das Elektron das Zweizentren-Coulombpotential durchdringen kann. Vor und nach dieser Stoßzeit ist die Potentialbarriere zwischen den Protonen so breit, daß ein Tunneln des Elektrons unmöglich wird.

Ein mehr quantitatives Verständnis der 1s Resonanzoszillation erhält man aus einfachen Symmetriebetrachtungen (Alonso-Finn 1971, Merzbacher 1961). Der elektronische Hamilton-Operator eines homonuklearen Streusystems besitzt symmetrische φ_g und antisymmetrische φ_u Eigenfunktionen bezüglich Inversion am Koordinatenursprung. Der atomare 1s Anfangszustand $\psi(t)$ ist aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Man muß ihn deshalb als Linearkombination der M.O. darstellen, z.B.

$$\psi(t) = \frac{1}{2} \{ \varphi_g \cdot \exp(-iE_g t) + \varphi_u \cdot \exp(-iE_u t) \} , \quad (1)$$

wobei $\psi(t)$ nicht trivial zeitabhängig ist, da sich die M.O. Energien E_g und E_u voneinander unterscheiden. Bezeichnet man mit ω die Differenz der M.O. Energien, so erhält man aus (1)

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \frac{1}{2} \{ \varphi_g + \varphi_u \cdot \exp(-i\omega t) \} \cdot \exp(-iE_g t) \\ &= \frac{1}{4} \{ (\varphi_g + \varphi_u) (1 + \exp[-i\omega t]) + (\varphi_g - \varphi_u) (1 - \exp[-i\omega t]) \} \\ &= \frac{1}{4} \exp[-i(E_g + \frac{\omega}{2})t] \{ (\varphi_g + \varphi_u) (\exp[i\frac{\omega}{2}t] + \exp[-i\frac{\omega}{2}t]) \\ &\quad + (\varphi_g - \varphi_u) (\exp[i\frac{\omega}{2}t] - \exp[-i\frac{\omega}{2}t]) \} \\ &= \frac{1}{2} \exp[-\frac{i}{2}(E_g + E_u)t] \{ (\varphi_g + \varphi_u) \cos \frac{\omega}{2}t + i(\varphi_g - \varphi_u) \sin \frac{\omega}{2}t \} . \end{aligned} \quad (2)$$

D.h. die Lösung der SGI oszilliert zwischen den atomaren Funktionen $\varphi_g + \varphi_u$ und $\varphi_g - \varphi_u$ mit der Frequenz ω . Nimmt man als mittlere Energiedifferenz der M.O. $\varphi(1s_g)$ und $\varphi(1s_u)$ 10 eV an, so erhält man für ω in atomaren Einheiten $\omega = 0.37$. Mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells kann man - mit Kenntnis von ω - die Wahrscheinlichkeit für elastische- und 1s Transferstreuung abschätzen (Abschnitt 1.2).

Neben der 1s Resonanz beobachtet man eine zeitlich zunehmende Abweichung von der anfänglichen Axialsymmetrie der Elektrodendichte verursacht durch die Rotationskopplung. Sie koppelt Kanäle mit $|\Delta m| = 1$, während für alle anderen Operatoren m eine gute Quantenzahl ist. Die Rotationskopplung ist verantwortlich für den Hauptanteil aller inelastischen Reaktionen, nämlich der Anregung in $2p_{\pm 1}$. Das bedeutet nur die Lösung der dreidimensionalen SGI berücksichtigt die wesentlichen inelastischen Streukanäle.

Mit wachsender Relativgeschwindigkeit der Protonen nimmt die Dichte eine mehr und mehr "zerrissene" Struktur an. Bei niedrigen Energien sind typische Orbitalgeschwindigkeiten des Elektrons groß verglichen mit der nuklearen Relativgeschwindigkeit, so daß sich das Elektron auf das veränderte Coulombpotential einstellen kann und im Stoßbereich im wesentlichen einzelne molekulare Zwischenzustände besetzt. Mit wachsender Relativenergie ändert sich das nukleare Potential so schnell, daß das Elektron i.a. nicht mehr ein einzelnes M.O. besetzen kann, sondern gleichzeitig durch mehrere M.O. beschrieben wird. Die Überlagerung vieler M.O. führt aber gerade zu strukturell komplizierten Äquidensiten.

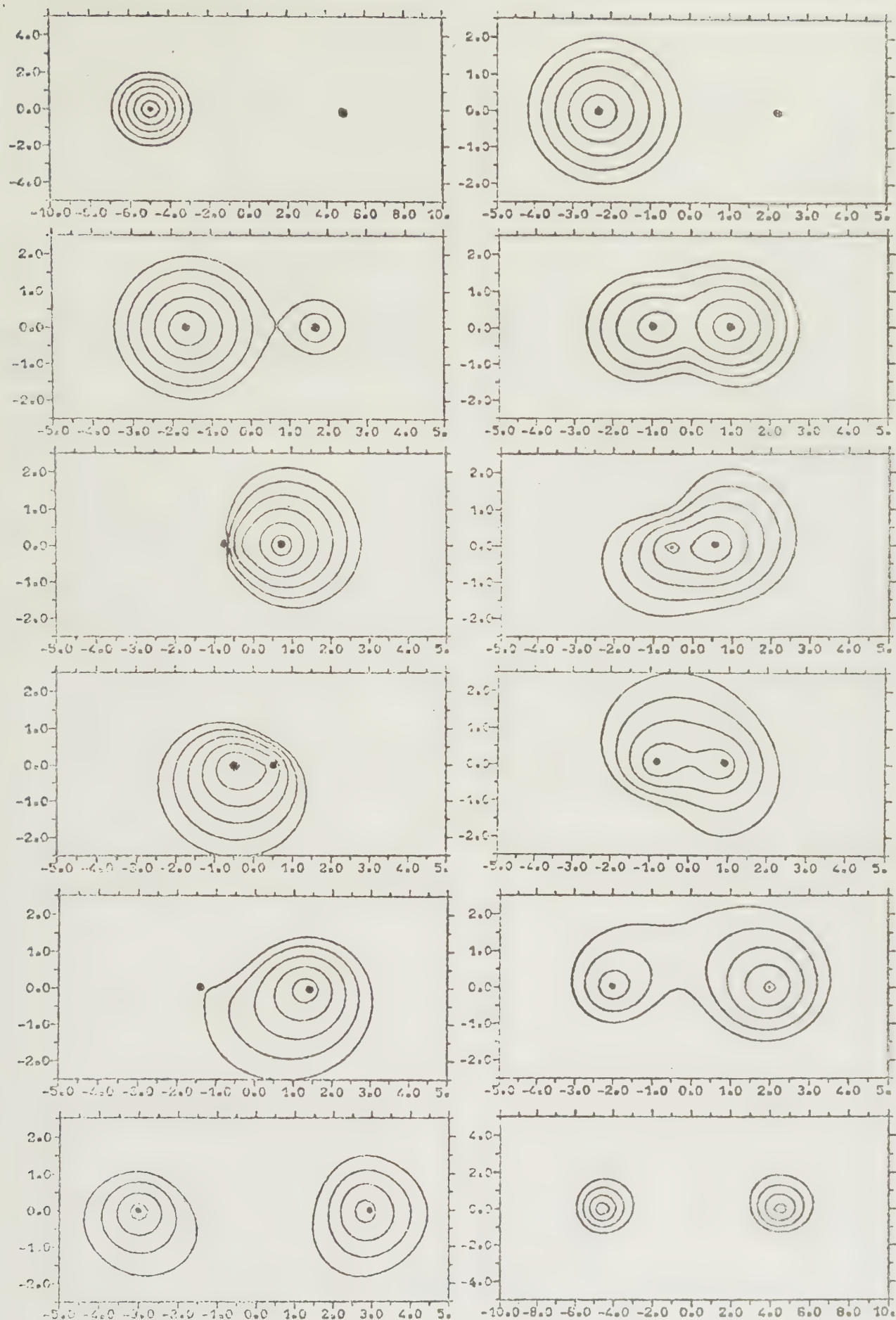


Abb. 7 $H^+ + H(1s)$: $E = 2 \text{ keV}$, $b = 1$; Äquidensiten wie Abb. 6

Kap. IV.1.1

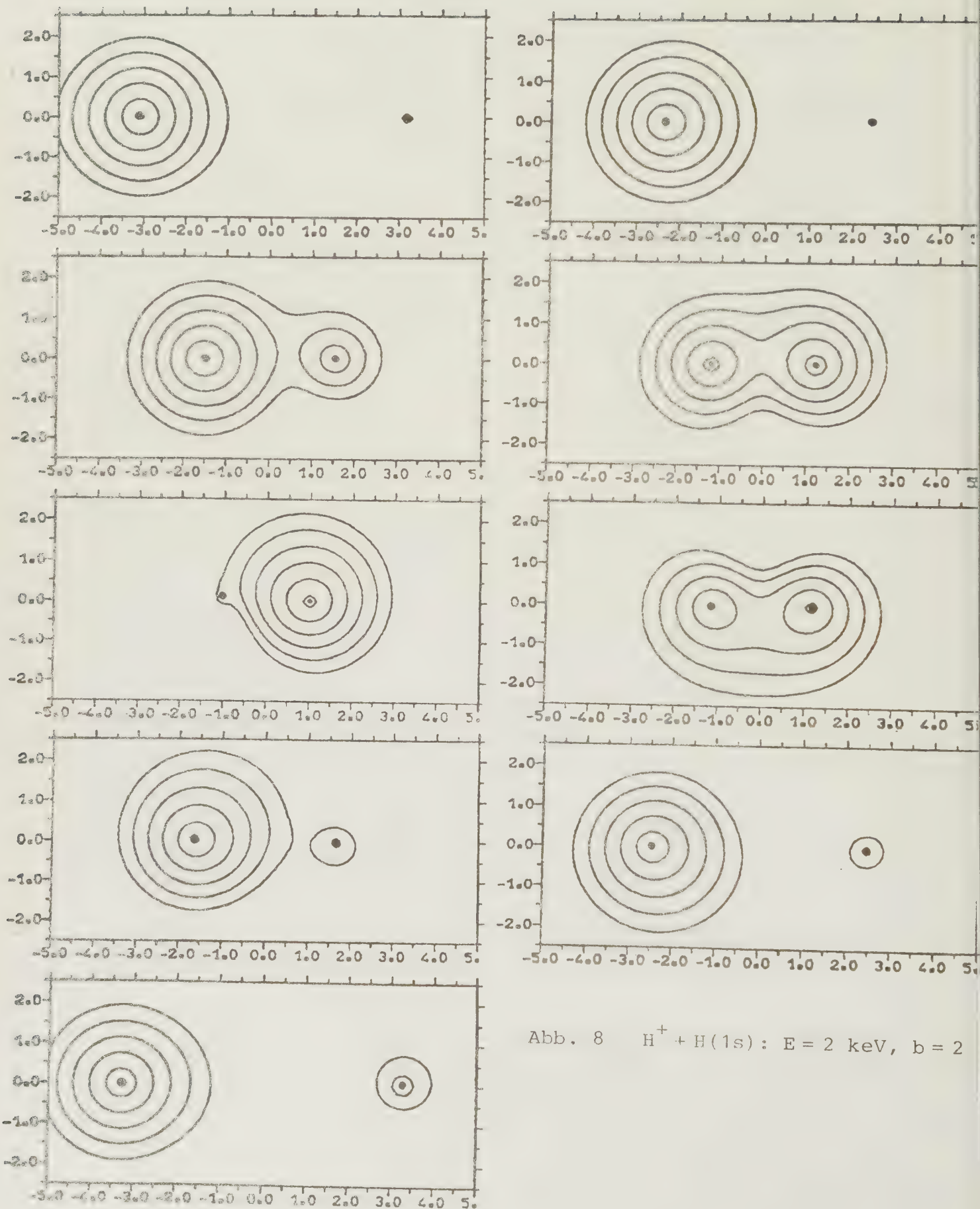


Abb. 8 $H^+ + H(1s): E = 2$ keV, $b = 2$

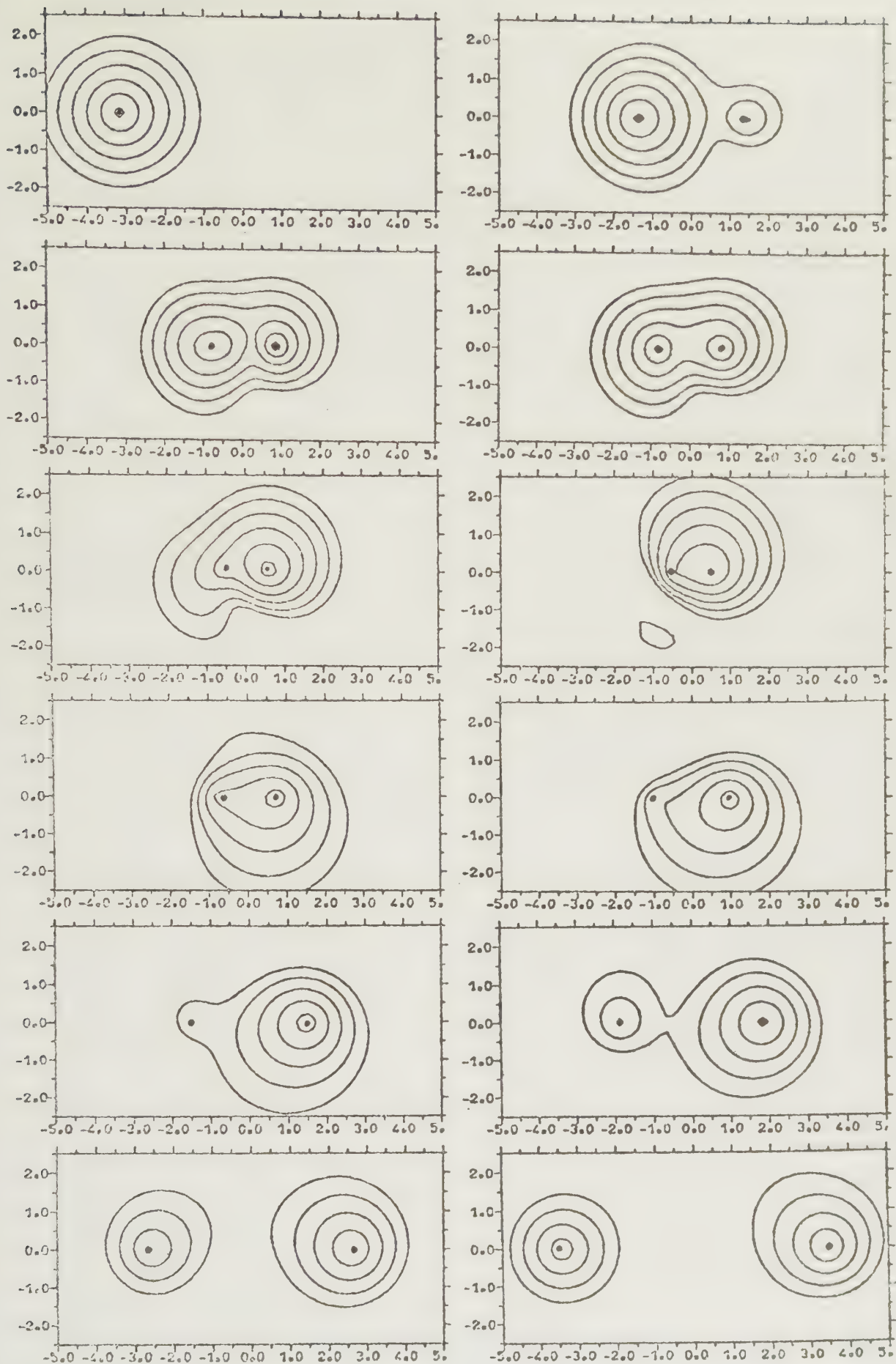


Abb. 9 $H^+ + H(1s)$: $E = 8$ keV, $b = 1$

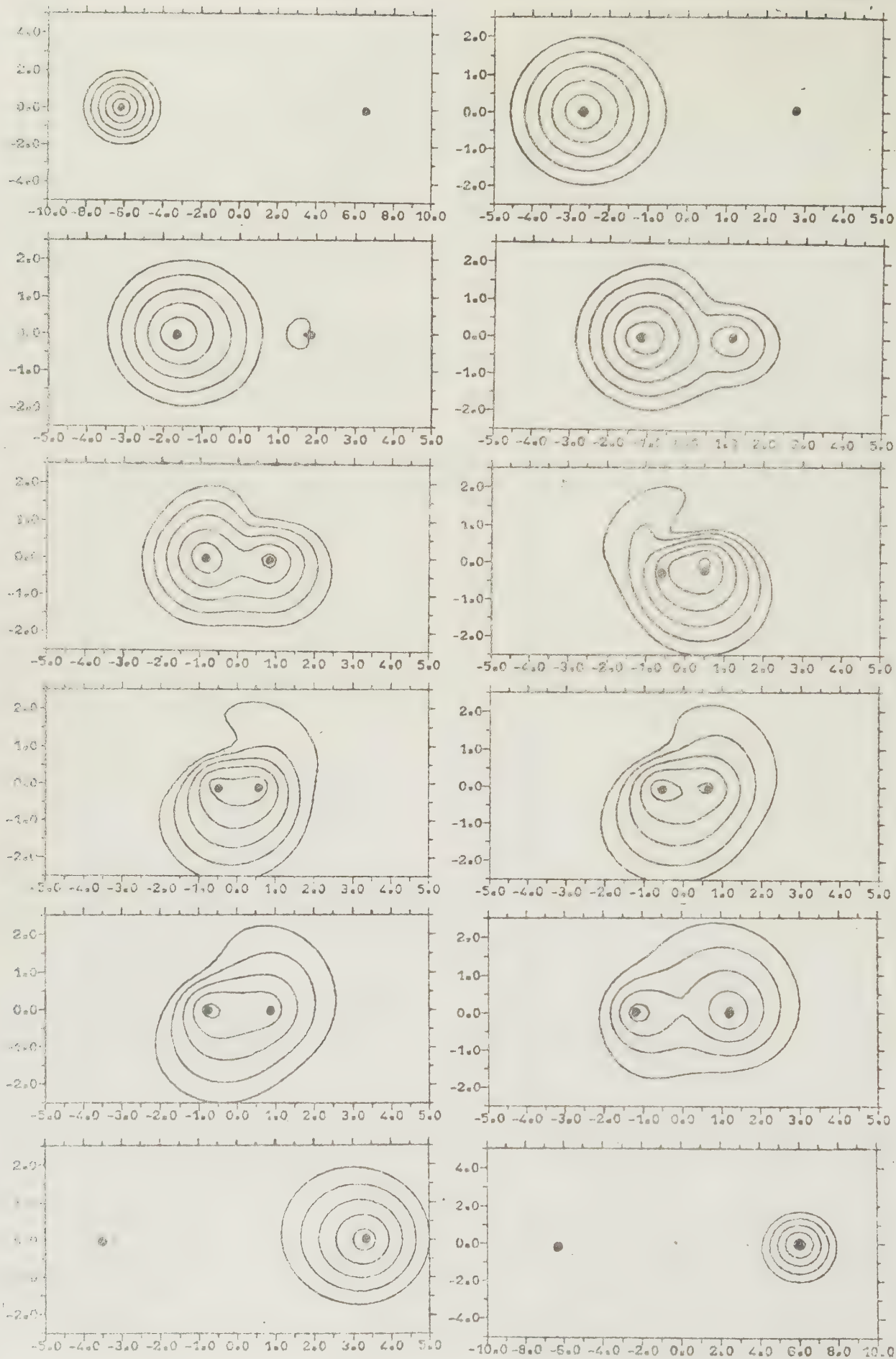
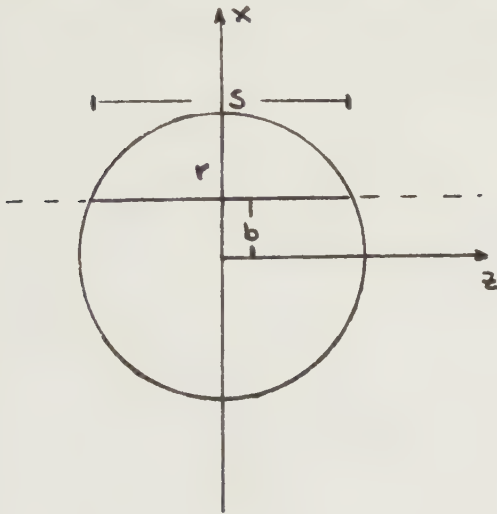


Abb. 10 $H^+ + H(1s)$: $E = 16$ keV, $b = 1$

1.2) Übergangswahrscheinlichkeiten $P(b) \cdot b$

In den Abbildungen 12 bis 16 sind die Übergangswahrscheinlichkeiten $P \cdot b$ in Abhängigkeit vom Stoßparameter für verschiedene Einschußenergien des Protons ($E = 2, 4, 8, 16, 25$ keV) dargestellt. Die durchgezogenen Kurven sind direkte Anregungswahrscheinlichkeiten $P^D \cdot b$, während die gestrichelten Kurven die entsprechenden Transferwahrscheinlichkeiten $P^T \cdot b$ wiedergeben. Auffallend ist der strukturelle Unterschied in der Stoßparameterabhängigkeit zwischen elastischem bzw. $1s$ Resonanzkanal einerseits und allen inelastischen Kanälen andererseits. Während die inelastischen Anregungen eine resonanzartige Stoßparameterabhängigkeit aufweisen, oszillieren die $1s$ Wahrscheinlichkeiten gegenphasig. Diese Oszillationen korrespondieren zu den Oszillationen der Dichte, wie man an einem einfachen Modell veranschaulichen kann.



Bezeichnet man den Radius des Reaktionsbereichs mit r , so ist der Weg, den das Proton auf seiner geraden Bahn innerhalb des Reaktionsbereichs zurücklegt

$$s = v \cdot t = 2 \cdot [2r(r-b) - (r-b)^2]^{1/2} \quad (3)$$

Damit erhält man für die Zahl der Oszillationen z während der Stoßzeit t

$$z = t/T = 2[2r(r-b) - (r-b)^2]^{1/2} / v \cdot T \quad (4)$$

Abb. 11

mit der Schwingungsdauer $T = 2\pi/\omega$. Ohne Berücksichtigung aller inelastischen Anregungswahrscheinlichkeiten - die ja um mindestens den Faktor 10 kleiner sind als die $1s$ Kanäle - erhält man eine Abschätzung für P_{1s}

$$P_{1s}^D = |2(z - [z]) - 1| \quad (5)$$

$$P_{1s}^T = 1 - P_{1s}^D$$

worin $[z]$ die größte ganze Zahl kleiner als z ist.

Kap. IV.1.2

Die dominierenden inelastischen Kanäle im Proton-Wasserstoff-Stoß sind Anregung bzw. Austausch des Elektrons in das $2p_{\pm 1}$ Niveau. Bei kleinen Energien ($E = 2$ keV) sind direkte und Austausch Anregung etwa gleich groß. Mit wachsender Relativenergie verschiebt sich das Maximum der $2p_{\pm 1}$ Anregung zu größeren Stoßparametern, wobei sich die anfänglich eher resonanzähnliche Struktur immer wieder verbreitert. Diese Spreizung der $P \cdot b$ bei im wesentlichen stabiler Struktur kann man auch bei den Anregungswahrscheinlichkeiten für $2s$ und $2p_0$ beobachten.

Anregungen in Niveaus mit $N \geq 3$ - i.a. Mehrschrittanregungen - sind bei den hier betrachteten niedrigen Energien unbedeutend (vgl. Abschnitt 1.5).

Ein direkter Vergleich mit experimentellen Daten wird möglich, wenn man die Flächen unterhalb der Kurven $P \cdot b$ berechnet, die gerade proportional zu den totalen Wirkungsquerschnitten der jeweiligen Reaktion sind.

Kap. IV.1.2

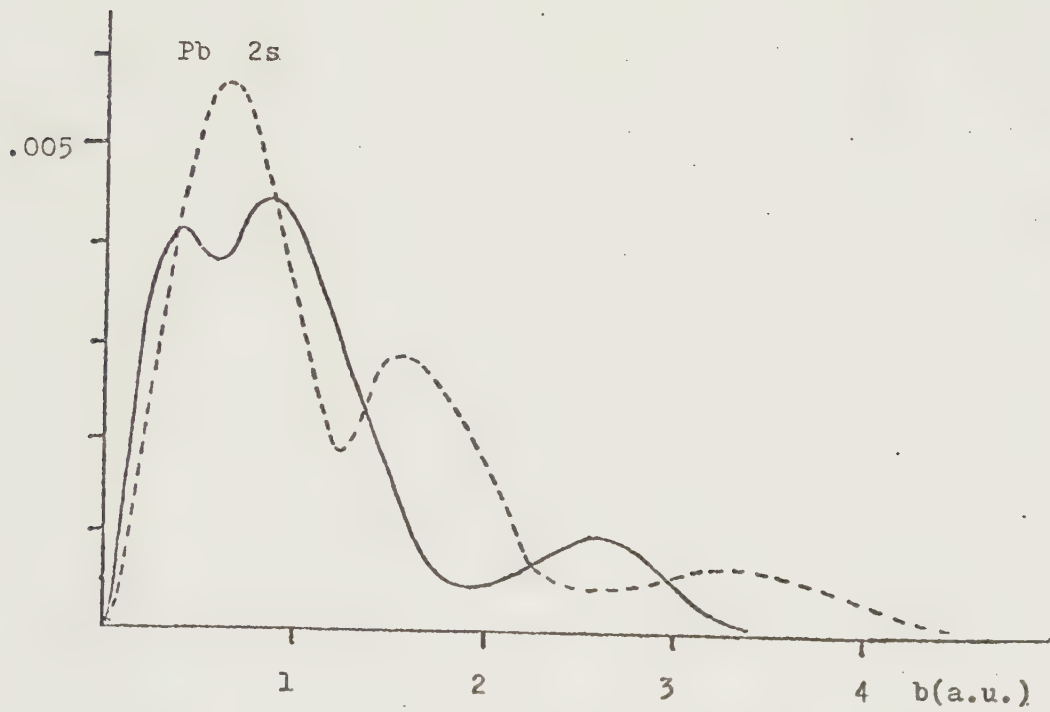
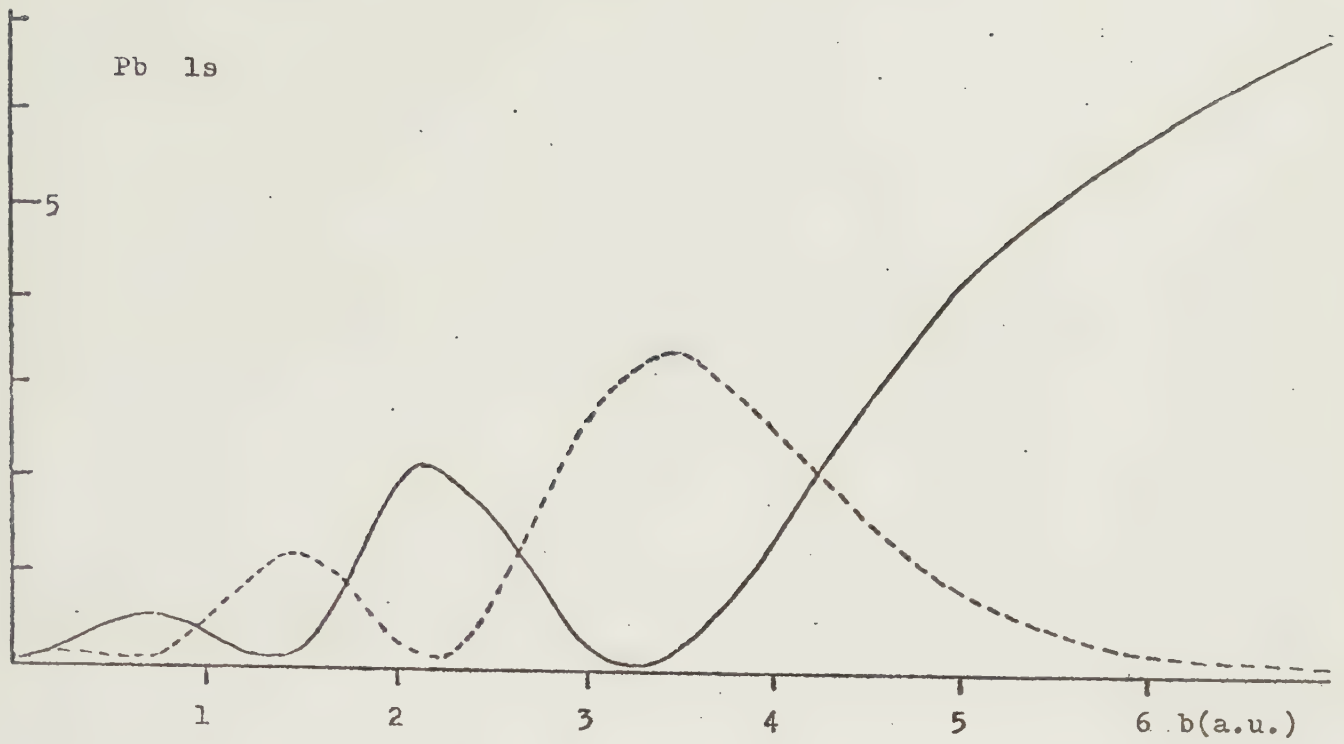


Abb. 12a $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 2$ keV und die Kanäle 1s, 2s

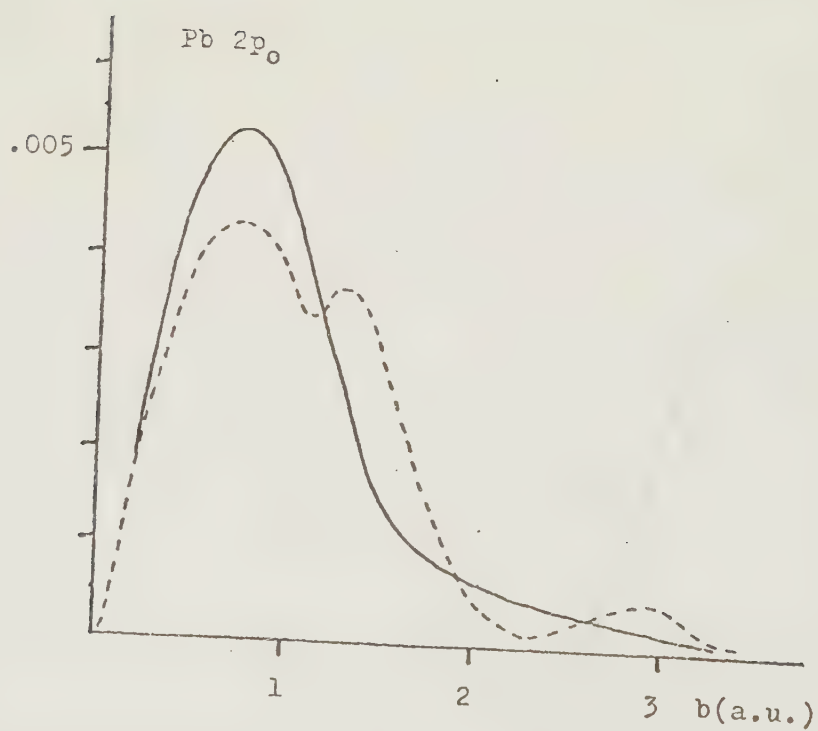
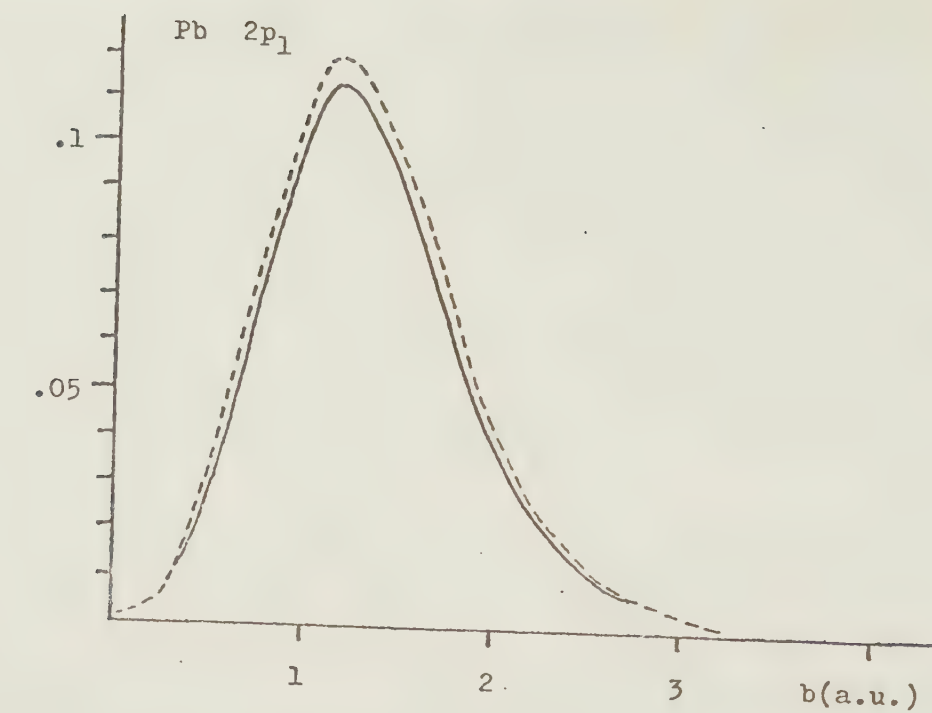


Abb. 12b $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 2$ keV und die Kanäle $2p_1, 2p_0$

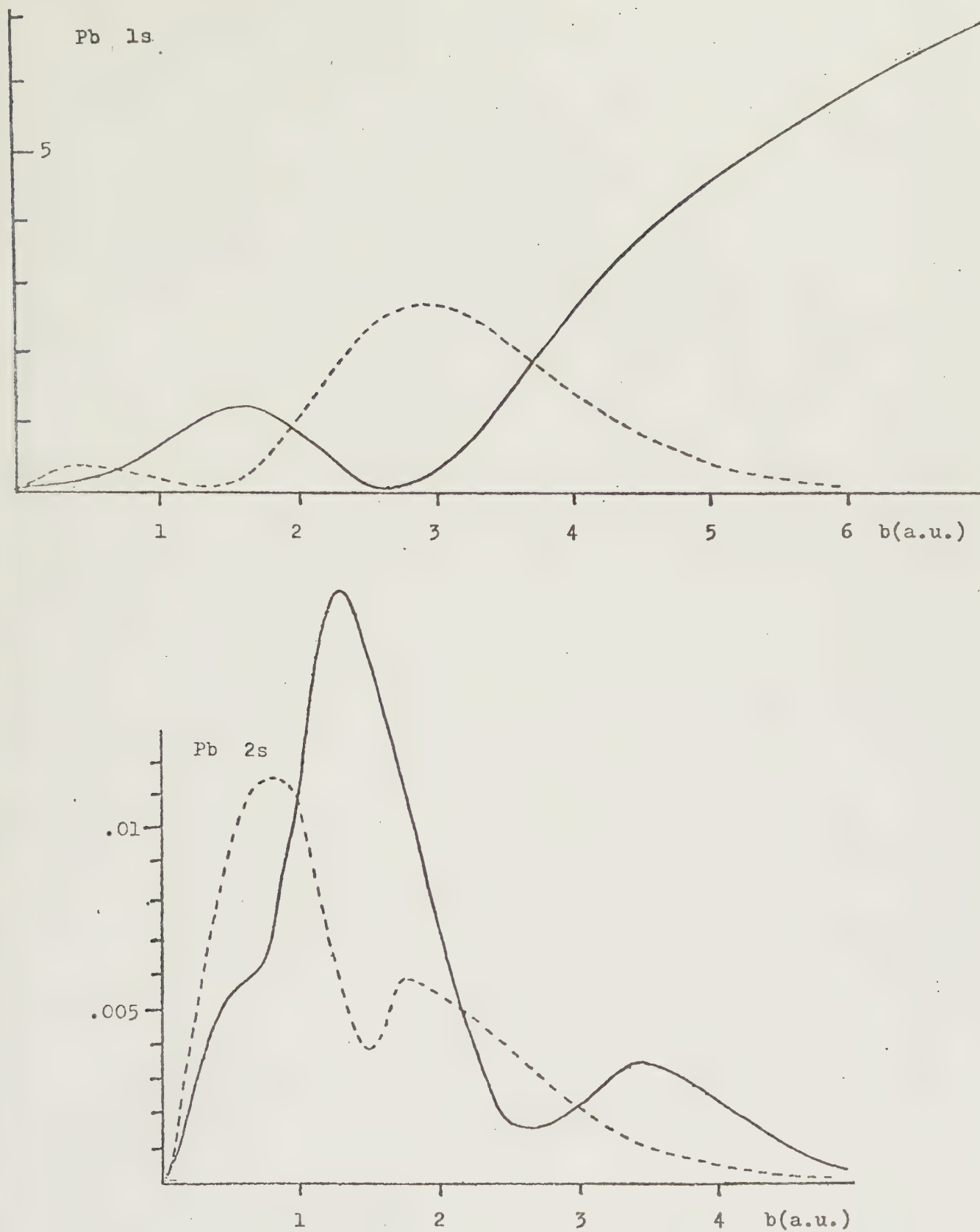


Abb. 13a $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 4$ keV und die Kanäle 1s, 2s

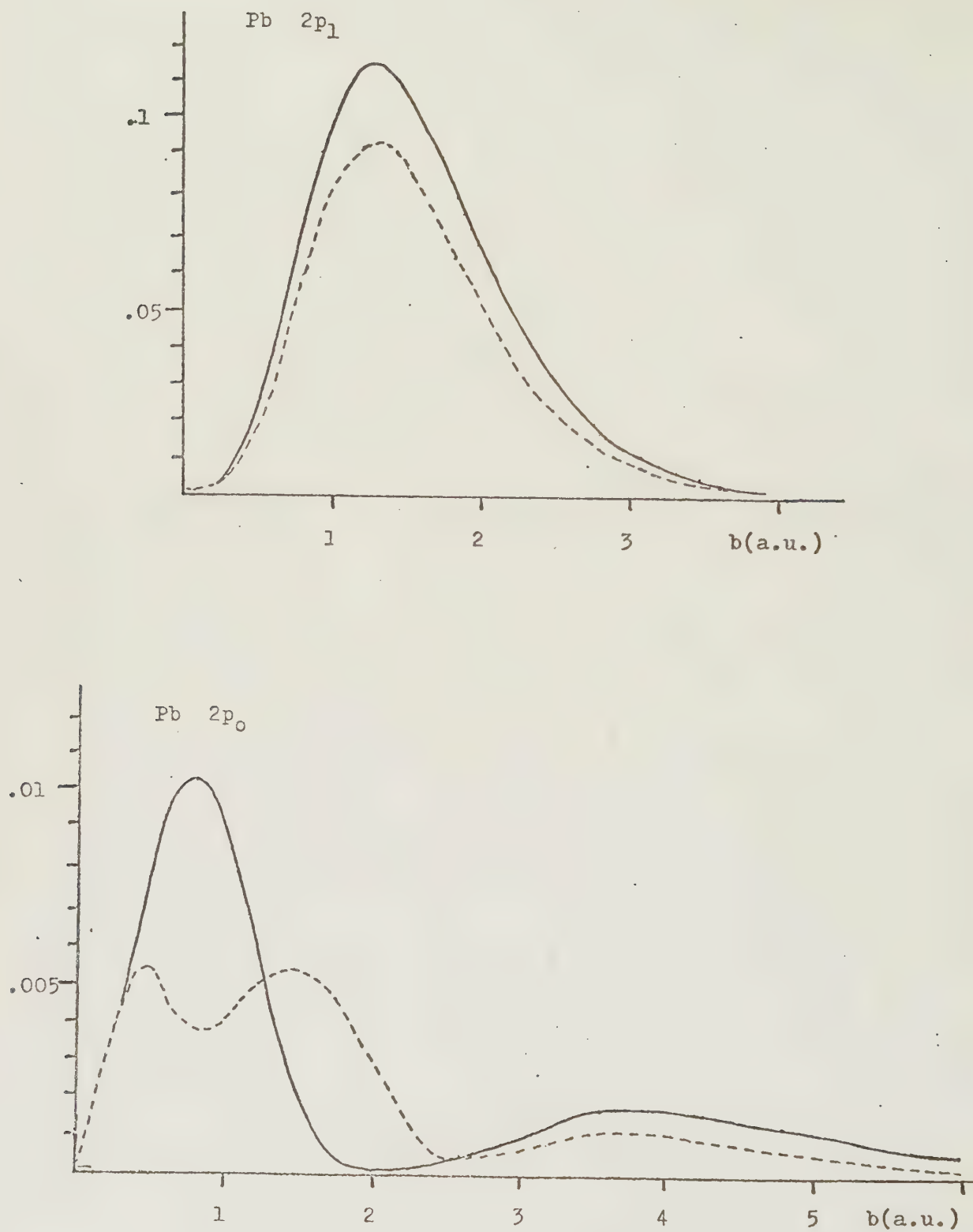


Abb. 13b $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 4$ keV und die Kanäle $2p_1, 2p_0$

Kap. IV.1.2

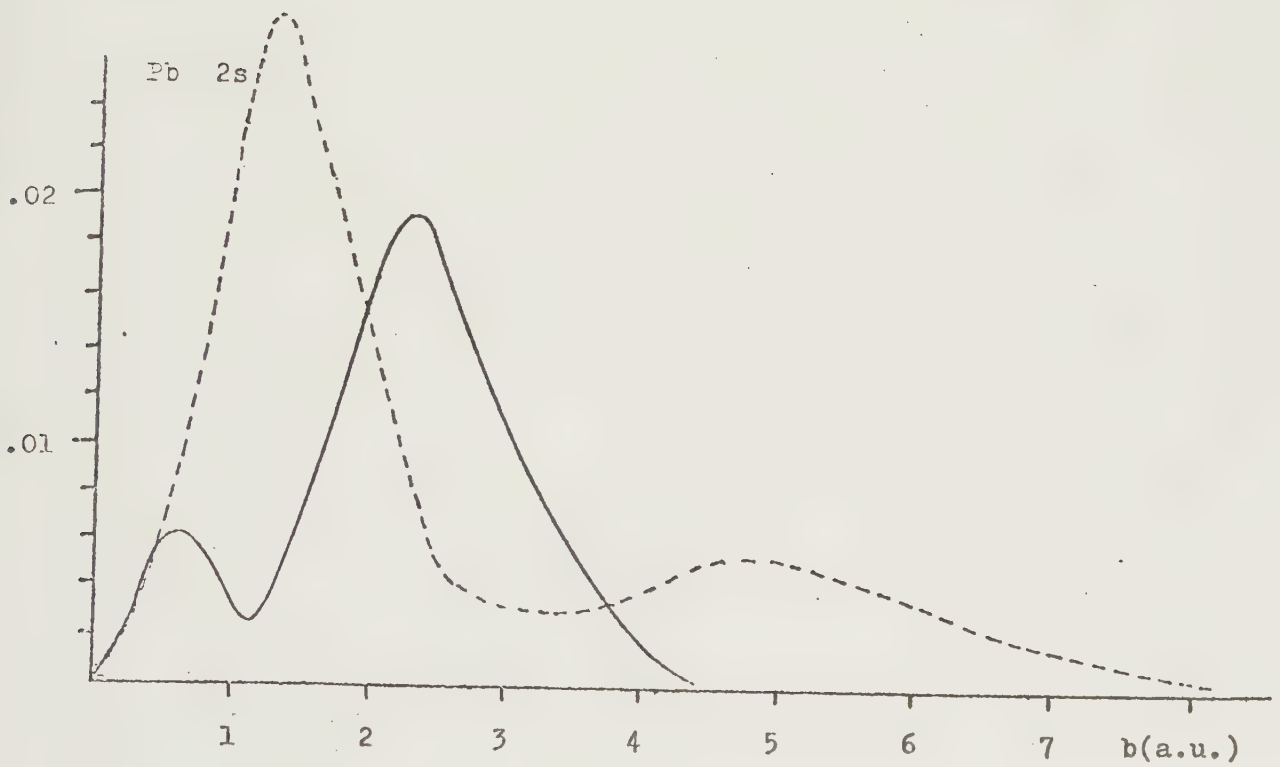
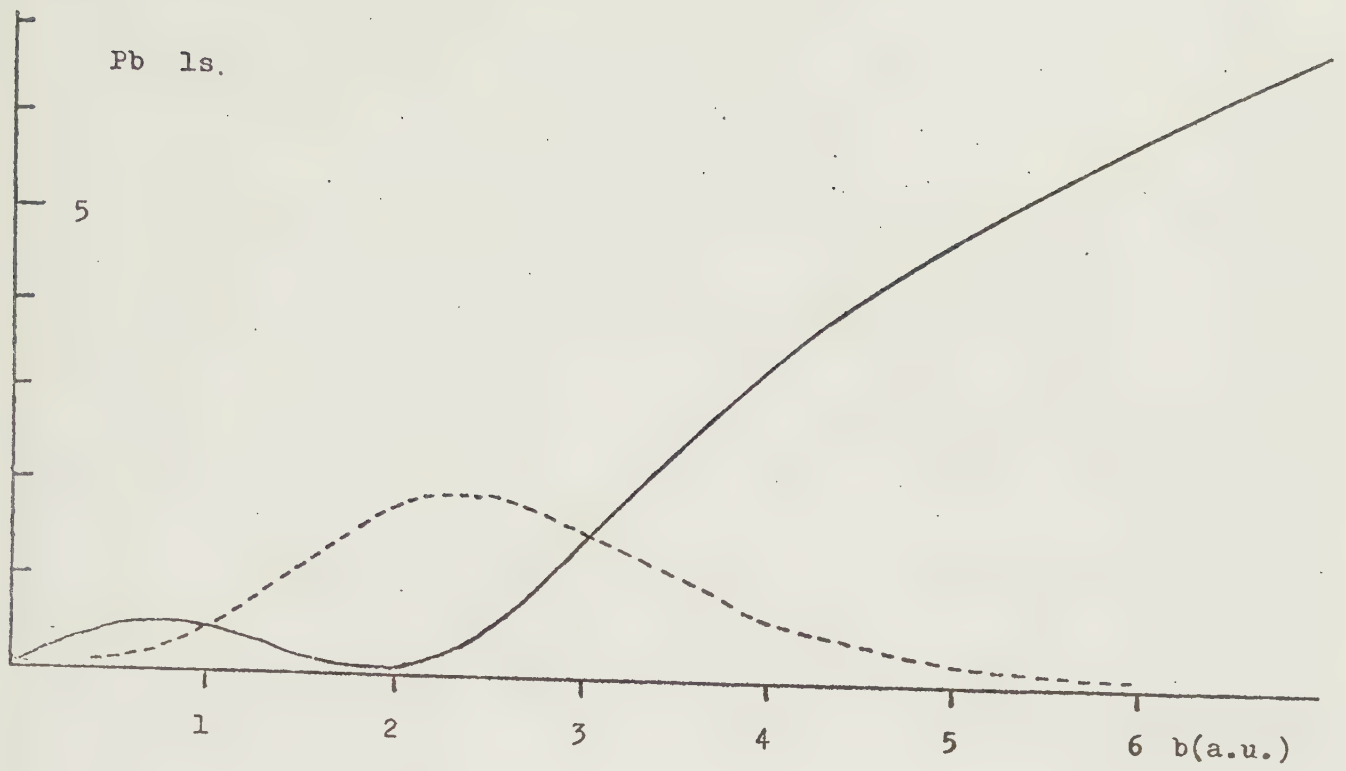


Abb. 14a $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 8\text{ keV}$ und die Kanäle $1s, 2s$

Kap. IV.1.2

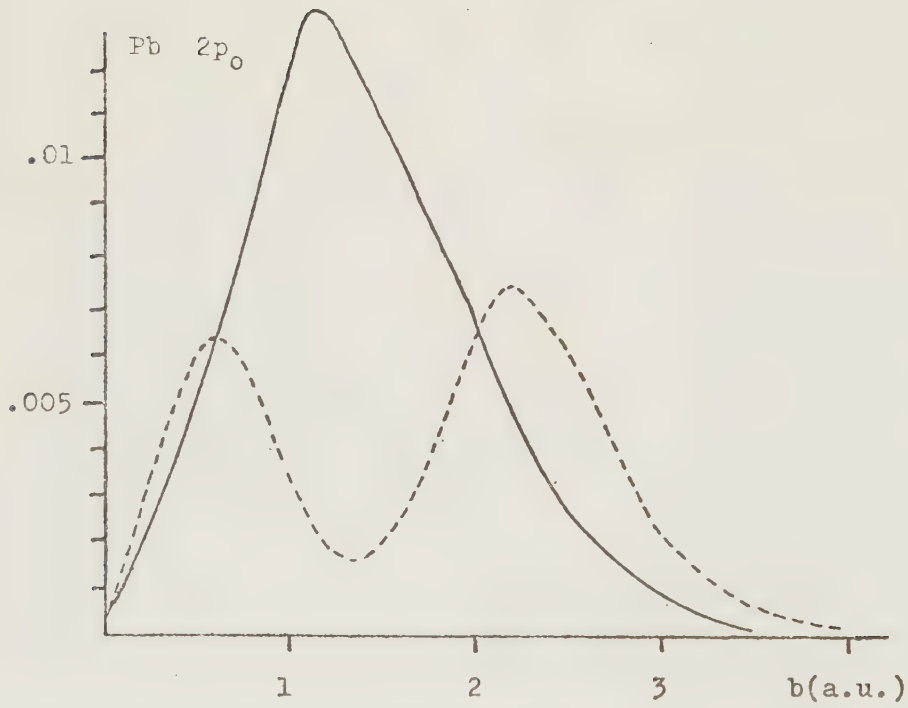
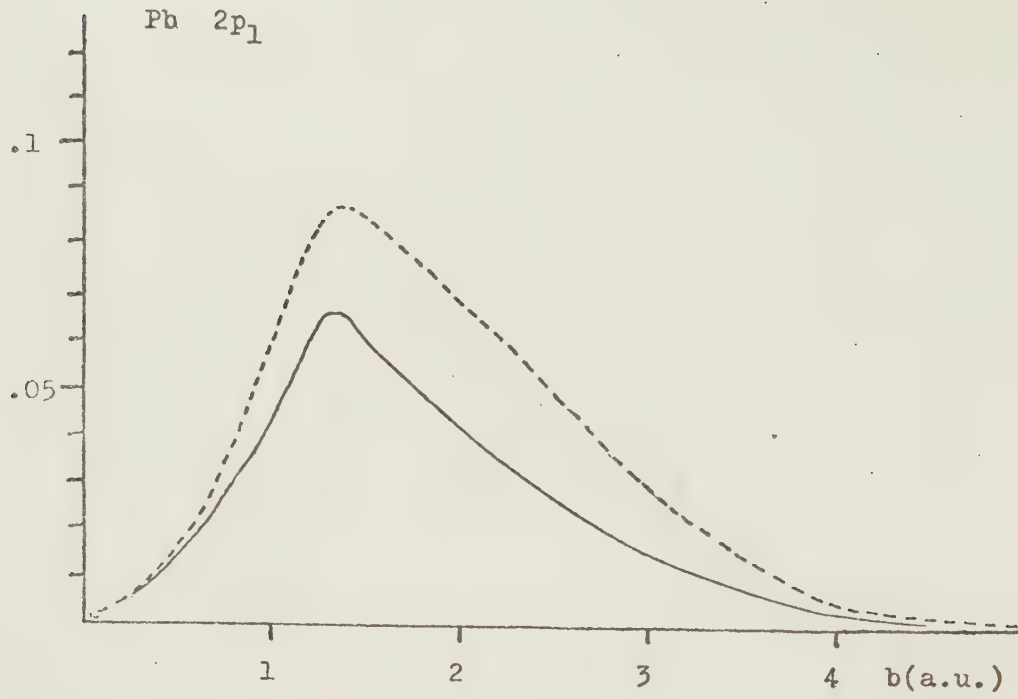


Abb. 14b $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 8 \text{ keV}$ und die Kanäle $2p_1, 2p_0$

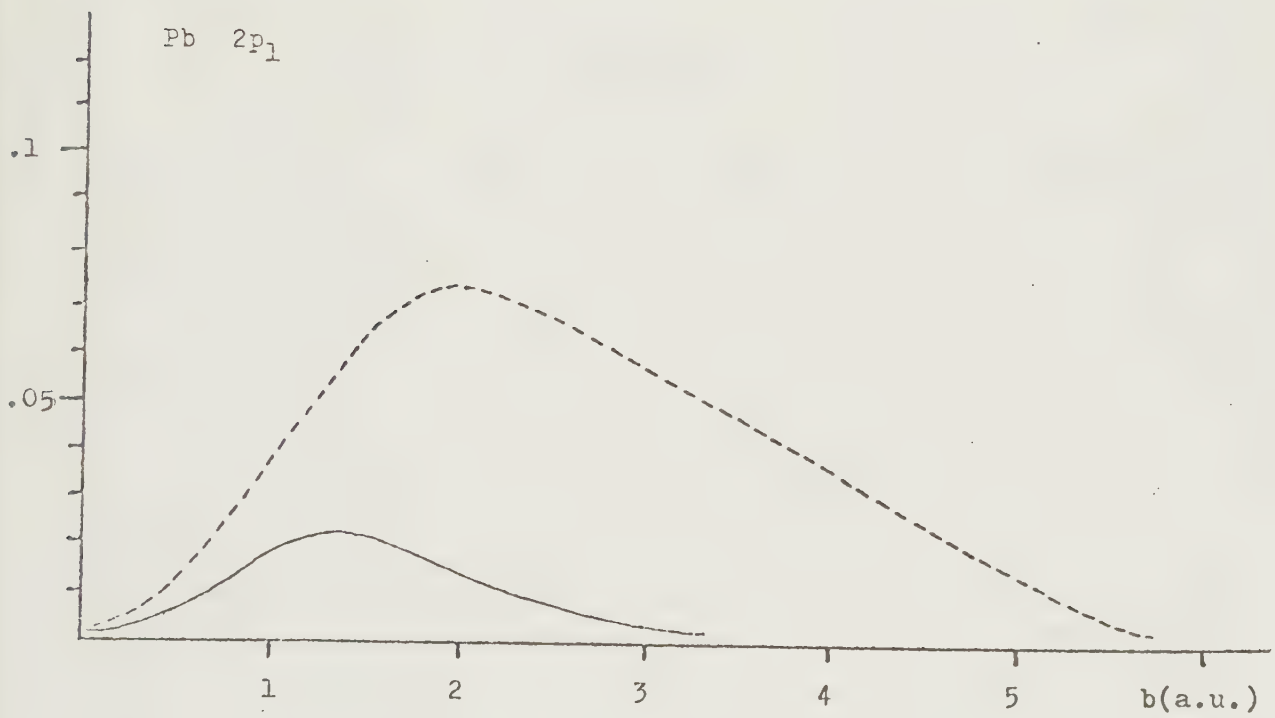
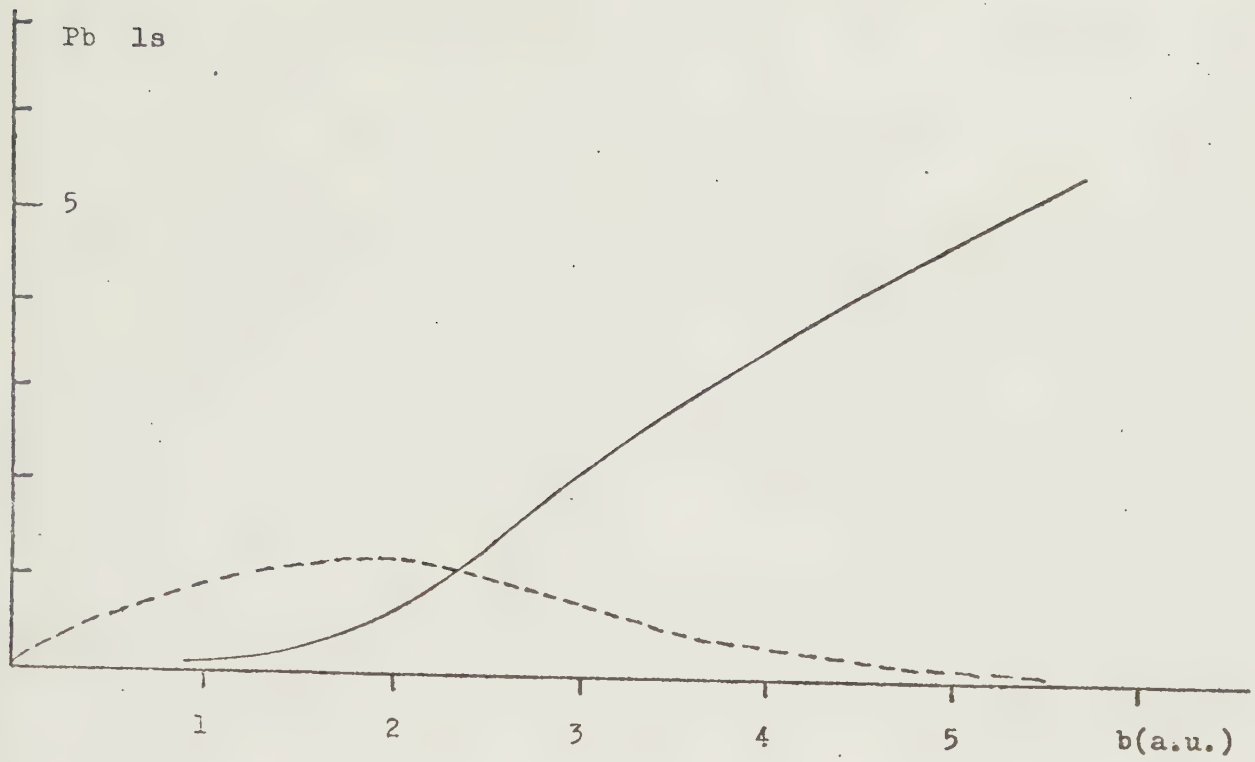


Abb. 15 $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 16$ keV

Kap. IV.1.2

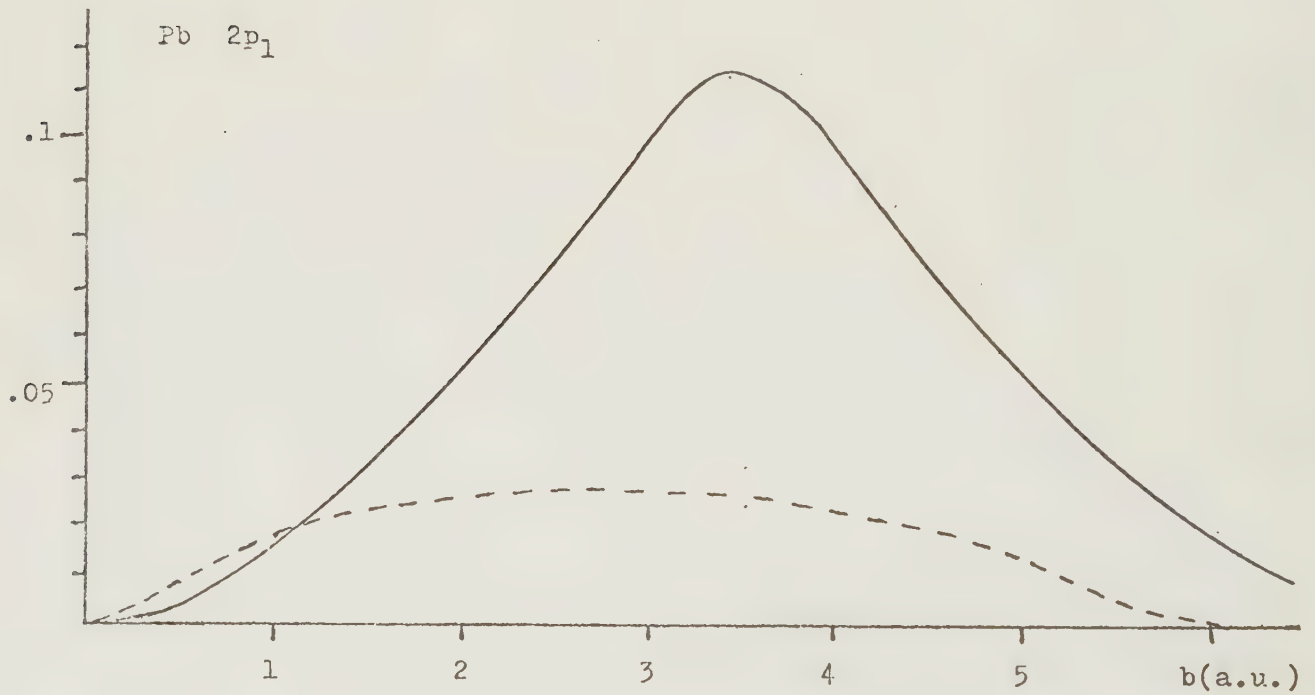
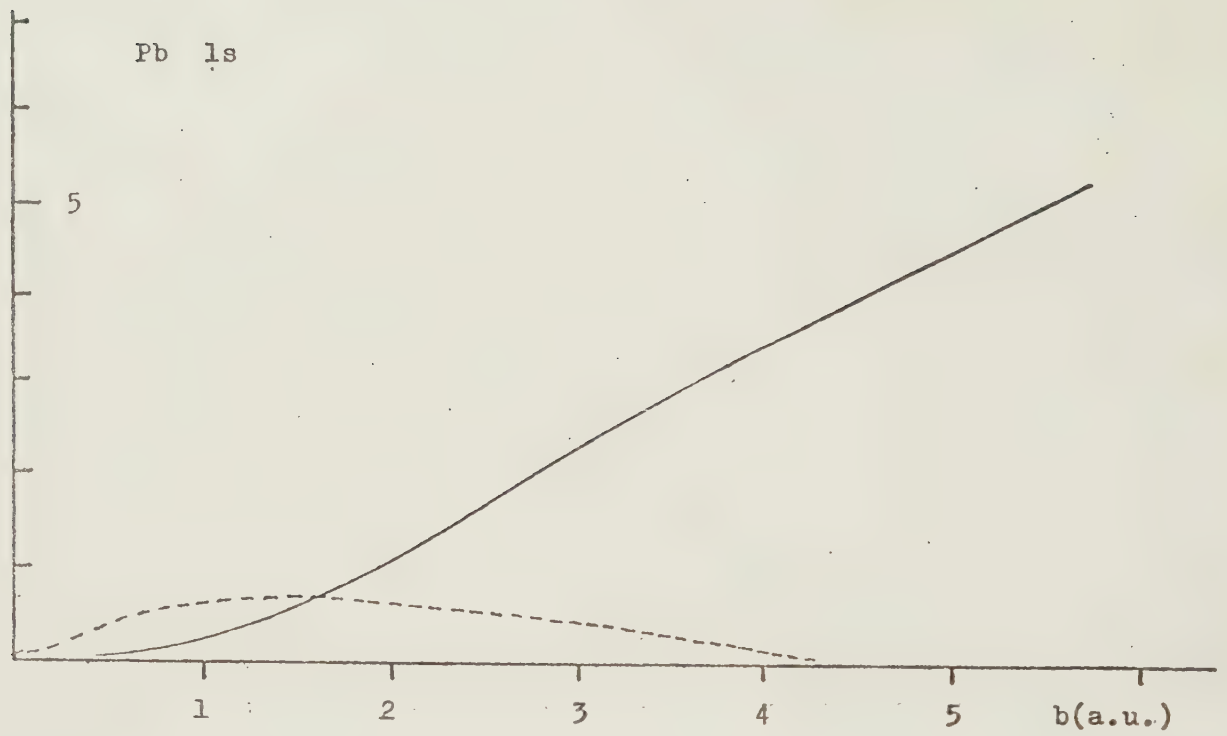


Abb. 16 $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 25 \text{ keV}$

1.3) Normverlust und Ionisation

Unter dem Normverlust wird die Größe

$$NV = 1 - \sum_{NLM} \{ |a_{NLM}|^2 + |b_{NLM}|^2 \} \quad (6)$$

verstanden, wobei die Summation über alle Zustände mit $N \leq 3$ und $L \leq 1$ läuft. In der Summation sind also alle entscheidenden Kanäle inbegriffen. Wenn NV nicht verschwindet, kann dies zwei Ursachen haben (vgl. auch Kap. III.3.2). Einerseits enthält die Lösung der SGI unphysikalische Information, die z.B. durch eine zu beschränkte Basis hervorgerufen wird, andererseits werden in der Summation in (6) keine Ionisationskanäle berücksichtigt, so daß NV ein Maß für die Gesamtionisation sein kann. Zunächst erscheint eine diskrete Basis natürlich völlig ungeeignet zur Beschreibung von Kontinuumszuständen. Betrachtet man sich aber z.B. die Lösung der asymptotischen SGI, also ein bewegtes atomares Orbital (III.27)

$$\psi(\underline{r}, t) = g(\underline{r}, t) \cdot \exp\left[\frac{i}{2}(\underline{v} \cdot \underline{r} - \frac{v^2}{4}(t))\right], \quad (7)$$

so läßt sich (7) auch als Wellenpaket mit der Asymptotik $g(\underline{r}, t)$ auffassen. Nun wird die Basis aber gerade so gewählt, daß sie die asymptotischen Lösungen möglichst exakt repräsentiert (Kap. III.4). Solange sich also ein Wellenpaket nicht allzuweit von einem der atomaren Zentren entfernt hat, kann man es mit der diskreten Zweizentren-Basis beschreiben.

In Abb. 17 ist der gewichtete Normverlust $NV(b) \cdot b$ in Abhängigkeit von b für 8 und 16 keV aufgetragen. Man erkennt in beiden Fällen ein deutlich ausgeprägtes Maximum mit einem beginnenden monotonen Abfall, bis ab etwa $b = 2.75$ der Normverlust wieder anwächst. Offenbar sind in $NV(b)$ beide oben erwähnten Ursachen vertreten. Für große Stoßparameter läßt die Qualität der Darstellung beträchtlich nach, da die Wellenfunktion während des gesamten Stoßes von der atomaren Einzentrensymmetrie kaum abweicht (vgl. auch die Erläuterungen zum bewegten Wasserstoffatom Kap. III.7). Bei kleinen

Kap. IV.1.3

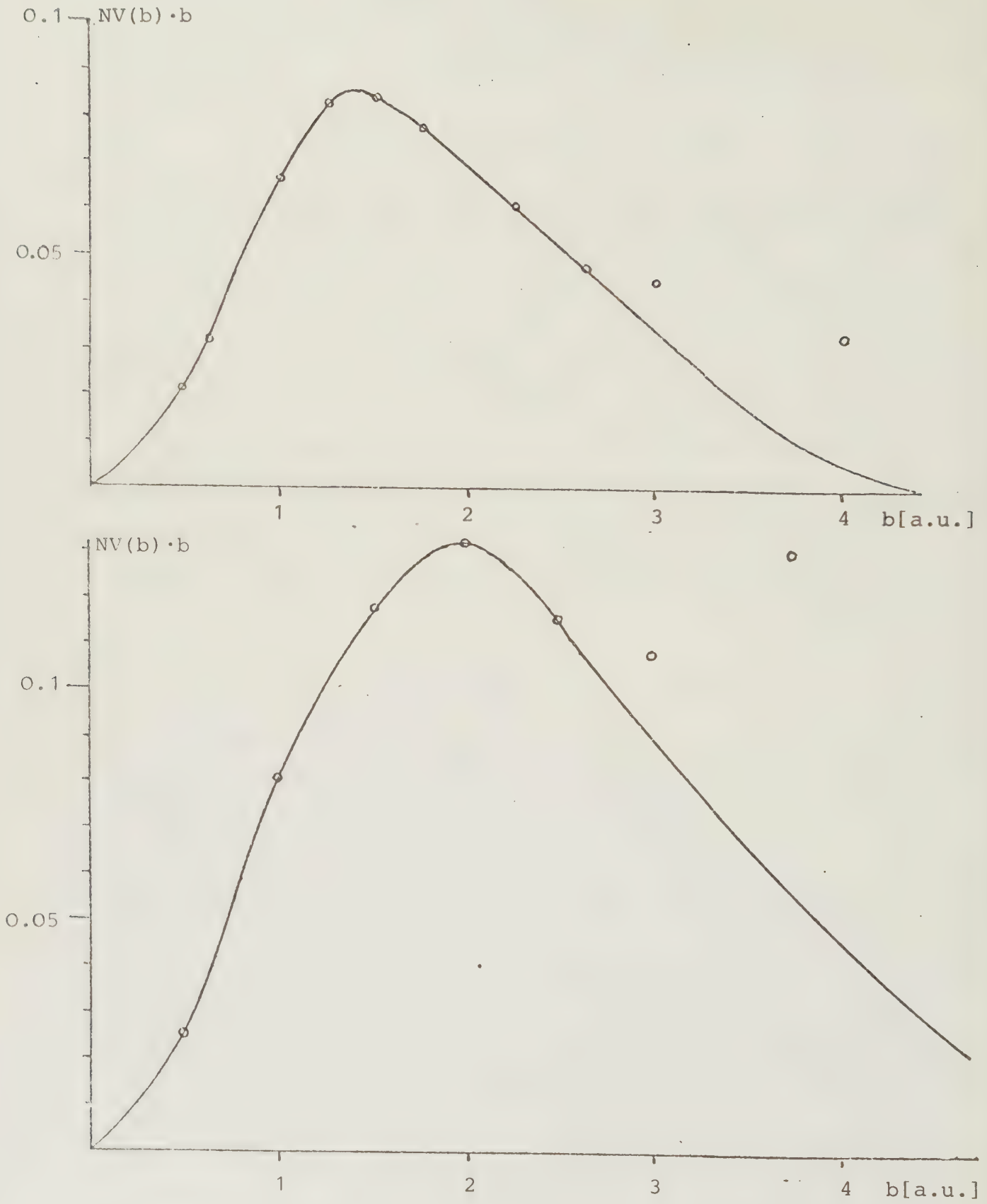


Abb. 17 Normverlust $NV(b) \cdot b$ versus b

Stoßparametern bilden sich im Stoßbereich quasimolekulare Zwischenzustände aus, die wesentlich einfacher durch Zweizentren-Funktionen beschrieben werden können. In diesem Bereich ist der Normverlust also durch Ionisation interpretierbar.

Um eine Abschätzung für die Gesamtionisation zu erhalten, wird der Abfall nach dem Maximum extrapoliert und über die Kurve integriert. Die so bestimmten Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 7 zusammengestellt (σ_{NV}). σ_{ion} sind gemessene

E [keV]	$\sigma_{NV} [10^{-17} \text{ cm}^2]$	$\sigma_{ion} [10^{-17} \text{ cm}^2]$
8	3.0	4.0 ± 2.0
16	5.4	9.0 ± 2.0

Tab. 7 Totale Wirkungsquerschnitte für Ionisation

Ionisationsquerschnitte (Park 1977) (vgl. auch Abb. 18). Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sollen im Zusammenhang mit anderen Wirkungsquerschnitten in Abschnitt 1.5 eingehender untersucht werden.

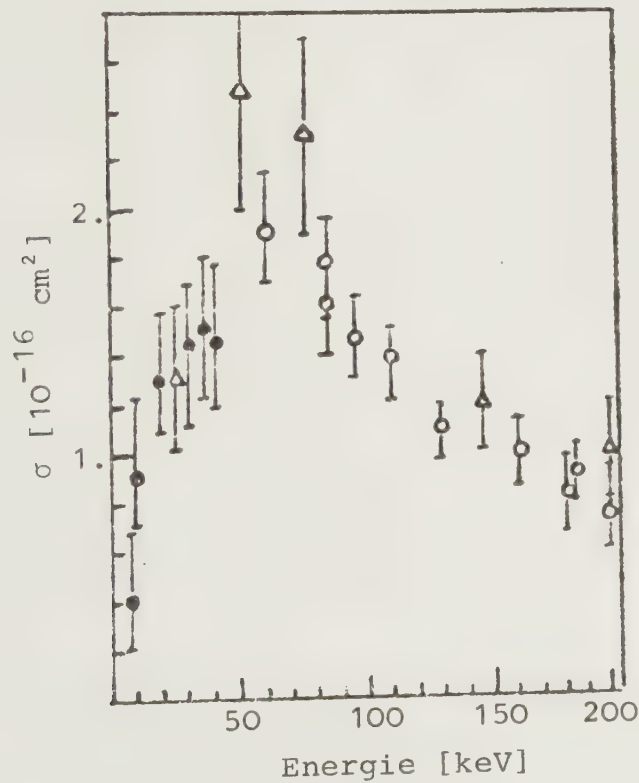


Abb. 18
Totale Ionisationsquerschnitte
● (Fite 1960)
○ (Gilbody 1963)
△ (Park 1977)

1.4) Einfluß der klassischen Bahn auf $P(b)$

In allen bisherigen Rechnungen wurde für die Dynamik der Nukleonen eine geradlinige, gleichförmige Bewegung angenommen. Berücksichtigt man die Ergebnisse der klassischen Streutheorie, so ist diese Näherung für große Relativenergien und Stoßparameter in atomarer Größenordnung durchaus plausibel. Inwieweit diese "Gerade-Bahn-Näherung" (SLA) bei der kleinsten hier betrachteten Einschußenergie ($E_{\text{LAB}} = 2 \text{ keV}$) gerechtfertigt ist, soll in diesem Abschnitt dargestellt werden.

Abbildung 19 zeigt den Vergleich der SLA mit zwei Klassischen-Bahn-Rechnungen unter der Vorgabe einer Coulombbahn (Abb. 19a) bzw. einer abgeschirmten Coulombbahn (Abb. 19b). Letztere ist eine Lösung der Keplergleichung mit dem Potential (Crandall 1973)

$$V(R) = \exp[-\sqrt{2} \cdot R]/R \quad . \quad (8)$$

Aufgetragen sind in Abbildung 19 die Differenzen der $P(b)$ zwischen der SLA und der jeweiligen Klassischen-Bahn-Rechnung für die dominierenden Kanäle $1s$ und $2p_{\pm 1}$. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Differenz der direkten Anregung, die gestrichelten Kurven die Differenz der entsprechenden Transferwahrscheinlichkeiten. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die $P(b)$ für kleine Stoßparameter am stärksten von der SLA. Die Abweichung der $1s$ Kanäle beträgt bis zu 10%, fällt aber mit wachsenden Stoßparametern rapide ab (für $b > 1$ beträgt die Differenz weniger als 3%). Dasselbe gilt auch für den inelastischen Kanal. Während für die Coulombbahn die Differenz im Maximum der $2p_{\pm}$ Anregung ($b \approx 1$) etwa 10% der Übergangswahrscheinlichkeit der SLA beträgt, läßt sich für die abgeschirmte Coulombtrajektorie ein Unterschied zur SLA kaum noch feststellen. Ebenso sind die $P(b)$ aller anderen inelastischen Kanäle - ab Stoßparameter $b = 0.5$ - der realistischeren abgeschirmten Nukleonenbahn nicht mehr von der SLA zu unterscheiden.

Die Auswirkungen verschiedener klassischer Bahnen auf totale Wirkungsquerschnitte ist bei den hier betrachteten Energien gänzlich unbedeutend. Durch die Wichtung der $P(b)$ mit dem

Kap. IV.1.4

Stoßparameter wird gerade der Bereich größter Abweichung ($b < 1$) nivelliert. Differentielle Wirkungsquerschnitte ändern sich im Bereich großer Streuwinkel (korrespondierend zu kleinen Stoßparametern) mit der jeweiligen klassischen Bahn (Abschnitt 1.5). Für die größeren in dieser Arbeit betrachteten Einschußenergien sind Einflüsse der klassischen Bahn auf die elektronischen Eigenschaften der Stoßpartner ohne Wirkung.

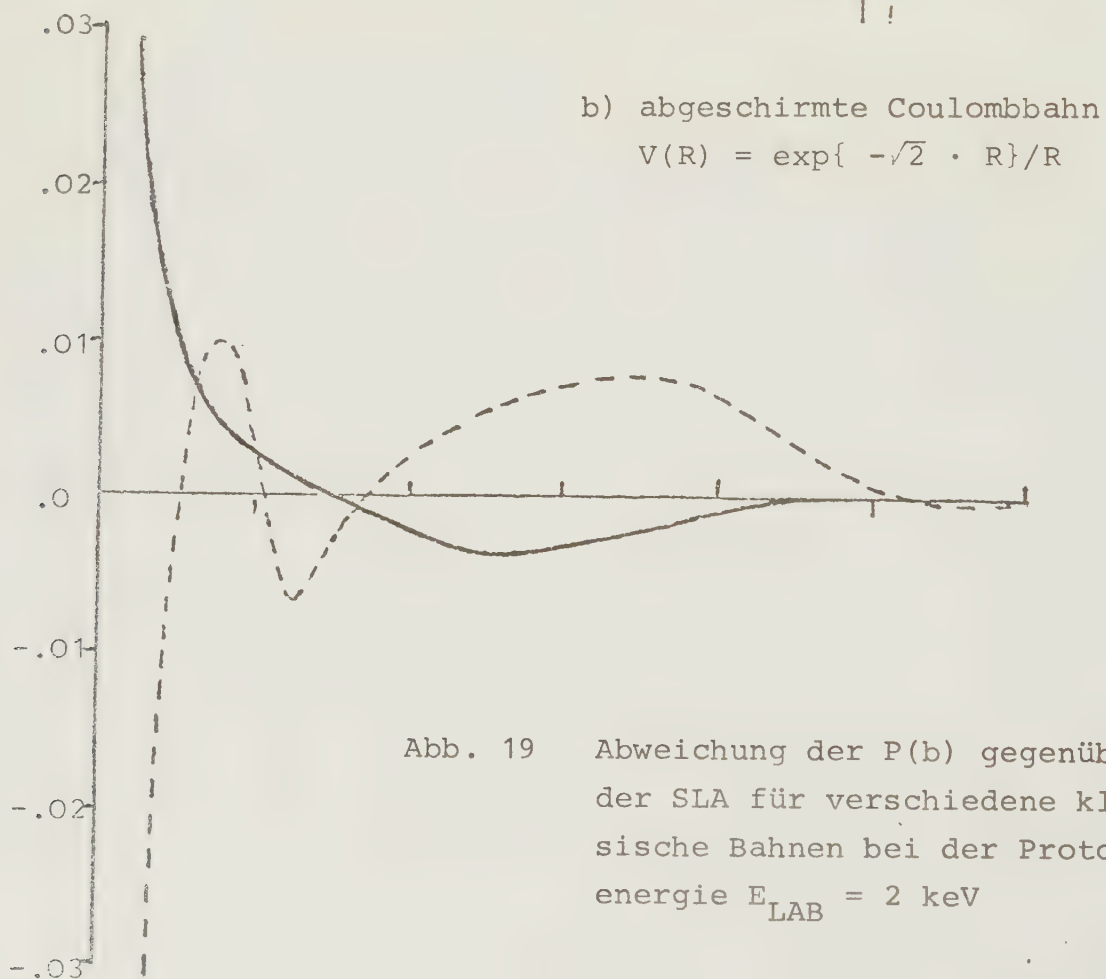
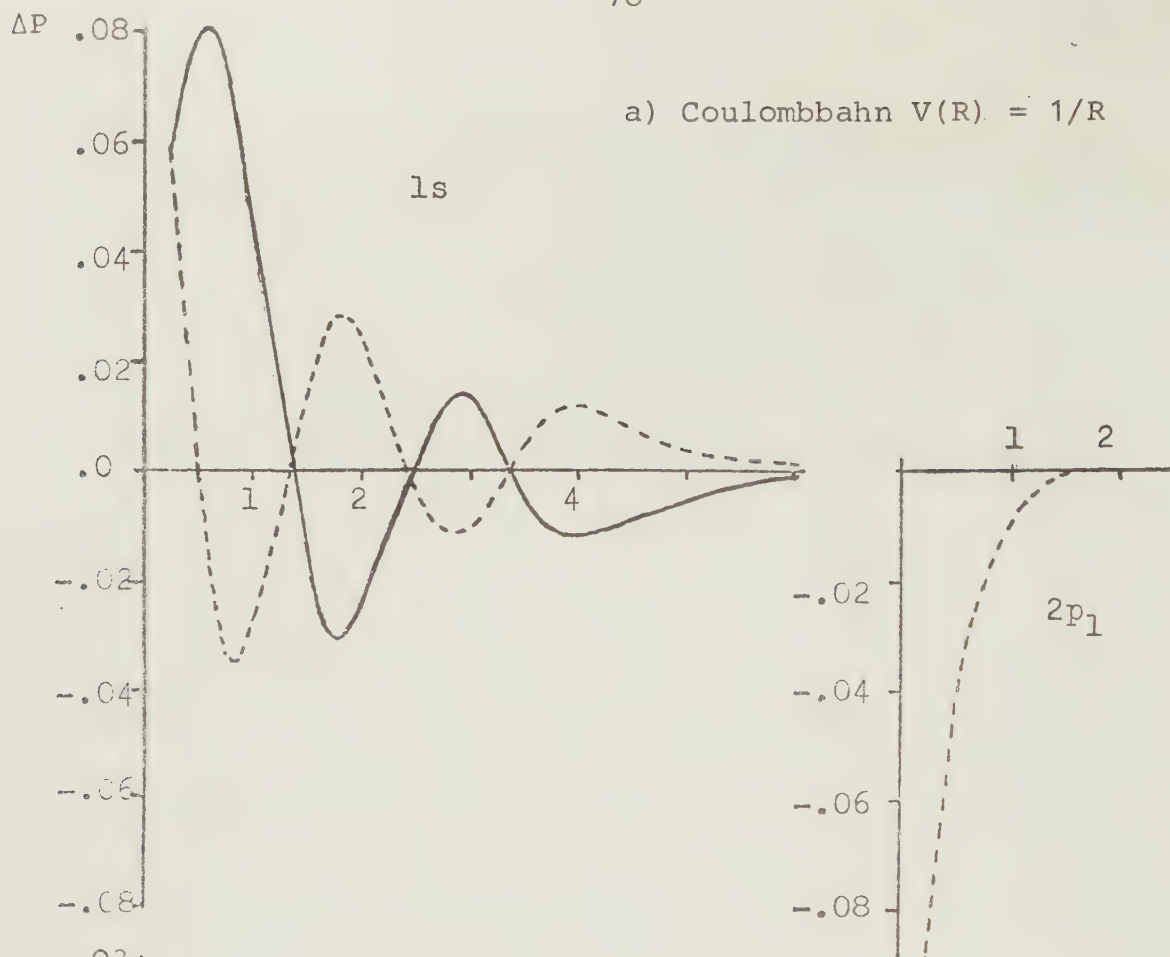


Abb. 19 Abweichung der $P(b)$ gegenüber der SLA für verschiedene klassische Bahnen bei der Protonenenergie $E_{\text{LAB}} = 2 \text{ keV}$

Kap. IV.1.5

1.5) Totale und differentielle Wirkungsquerschnitte

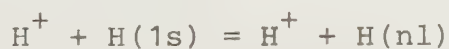
Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten $P(b)b$ des Abschnittes 1.2 lassen sich mit Hilfe von (III.44) durch numerische bzw. graphische Integration totale Wirkungsquerschnitte (W.Q.) berechnen. Sie sind in Tabelle 8 für verschiedene Energien und aufgeschlüsselt nach den wichtigsten Kanälen zusammengestellt.

$\sigma_{\text{NLM}} [10^{-17} \text{ cm}^2]/E [\text{keV}]$		2	4	8	16	25
1 0 0	direkt	1247.5	525.5	1003.5	- ⁺)	- ⁺)
2 0 0	"	0.12	0.471	0.25	0.703	- ⁺)
2 1 0	"	0.108	0.244	0.389	0.84	0.630
2 1±1	"	2.551	3.193	2.089	0.906	6.113
3 0 0	"	0.0016	0.0085	0.048	0.29	0.665
3 1 0	"	0.0012	0.0014	0.041	0.072	0.75
3 1±1	"	0.025	0.141	0.076	0.52	0.75
1 0 0	transfer	123.1	102.8	79.2	53.75	31.33
2 0 0	"	0.13	0.344	1.20	2.419	2.77
2 1 0	"	0.107	0.206	0.383	1.0	0.683
2 1±1	"	2.749	2.463	3.145	4.54	1.52
3 0 0	"	0.0007	0.0042	1.510	0.243	0.20
3 1 0	"	0.0021	0.0097	0.077	0.247	0.71
3 1±1	"	0.0242	0.120	0.163	0.72	0.86

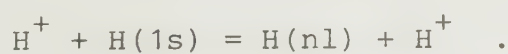
Tab. 8 Totale Wirkungsquerschnitte

⁺) Die Integration (III.44) konvergiert nicht, da für große Stoßparameter die $P(b)$ numerisch unsicher werden

Direkte Anregungen sind alle Reaktionen des Typs



und entsprechend Transferanregungen

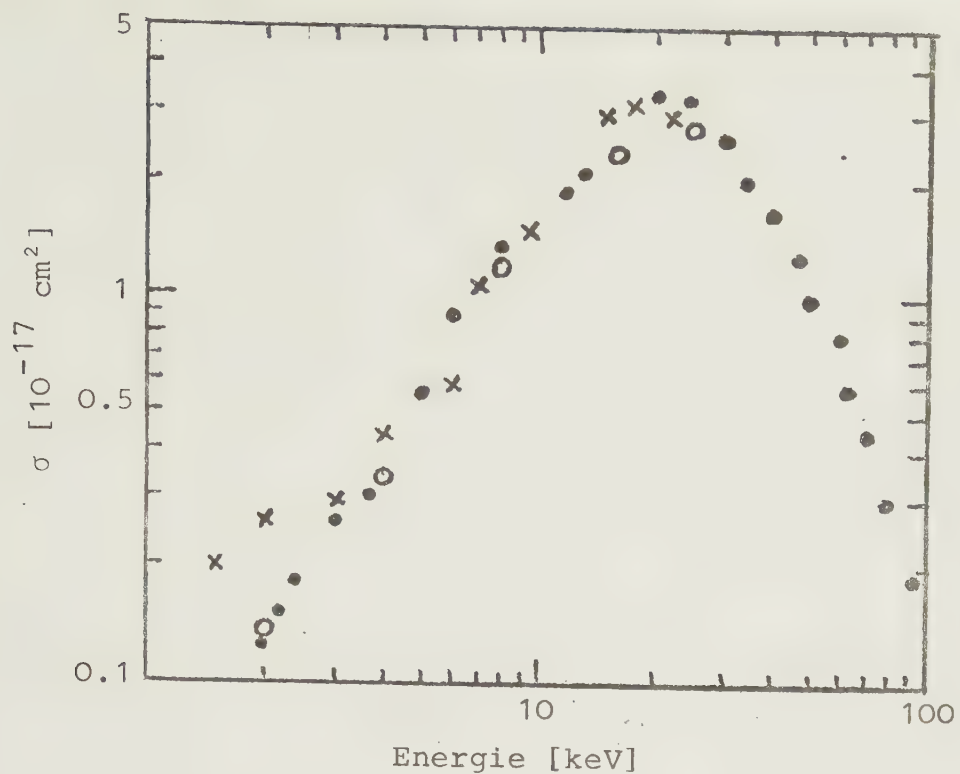


Kap. IV.1.5

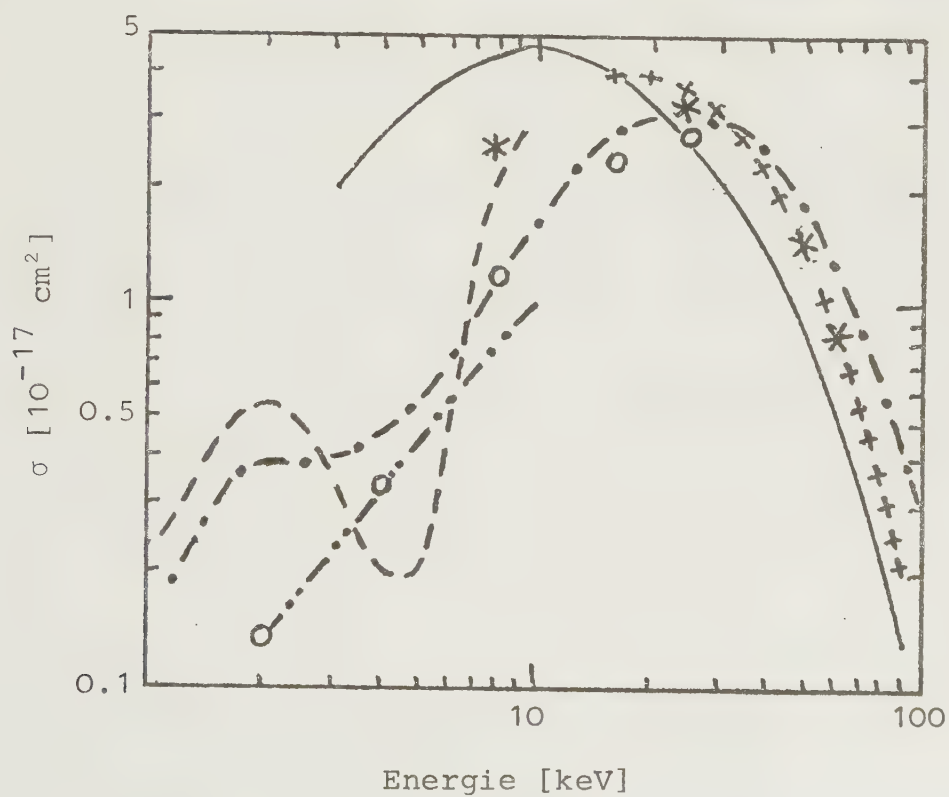
Um einen Überblick über experimentelle und theoretische Vergleichsdaten zu ermöglichen, werden in den Abbildungen 20 bis 22 die totalen W.Q. in Abhängigkeit von der Protonenenergie dargestellt. Kreise bzw. Dreiecke repräsentieren die vorliegenden Rechnungen.

Abbildung 20a zeigt einen Vergleich der 2s Elektronenaustauschanregung mit experimentellen Daten von Morgan (Morgan 1980) - Punkte - und Hill (Hill 1979) - Kreuze. Der mittlere Fehler der neueren Messung liegt bei $\pm 8\%$. Innerhalb dieses Fehlerbereiches zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Daten von Morgan und den hier berechneten W.Q. Im Vergleich mit den meisten theoretischen Daten (Abb. 20b) ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung vor allem auch im Übergangsbereich (8 - 25 keV) zwischen M.O. Rechnungen und Hochenergienäherungen. Im einzelnen bedeuten: Kurve A, Born Näherung (Bates 1953); Kurve B, Wasserstoffbasis mit vier Zuständen (Cheshire 1968); Kurve C, Pseudobasis mit sieben Zuständen (Cheshire 1970); Kurve D, M.O. Basis mit zehn Zuständen (Schinke 1976) bzw. M.O. Basis mit fünf Zuständen (Chidichimo-Frank 1974); Kurve E, Pseudobasis mit 34 Zuständen (Shakeshaft 1978) und * Zweizentren-Pseudobasis mit 30 Zuständen (Morrison 1978). Wesentliche Abweichungen von den experimentellen Daten Morgans beobachtet man bei Energien kleiner als 3 keV. Während die M.O. Rechnungen und die vorliegende Pseudozustandsrechnung die Messungen von Morgan sehr gut reproduzieren, liegen die Einzentrenrechnungen (Kurve B, C) erheblich höher. Die Ursache hierfür liegt in der bevorzugten Bildung quasimolekularer Zwischenzustände bei langsamen Stößen, die besser durch eine Zweizentrenbasis repräsentiert werden können, so daß im Stoßbereich weniger physikalische Information verlorengelassen wird als bei einer Darstellung nach Einzentrenfunktionen.

Die Wahrscheinlichkeit für direkte Anregung in den 2s Zustand ist geringer als die entsprechende Austausch Anregung. Vor allem für größere Protonenenergien ($E \geq 8$ keV) sind deshalb die in dieser Arbeit berechneten W.Q. numerisch unzuverlässig. In Abbildung 20c ist ein Vergleich mit Messungen von Morgan (Morgan 1973) und der Sieben-Zustandsrechnung von



a) Vergleich mit experimentellen Daten



b) Vergleich mit anderen Rechnungen

Abb. 20 Totale Wirkungsquerschnitte für die Reaktion
 $\text{H}^+ + \text{H}(1s) = \text{H}(2s) + \text{H}^+$

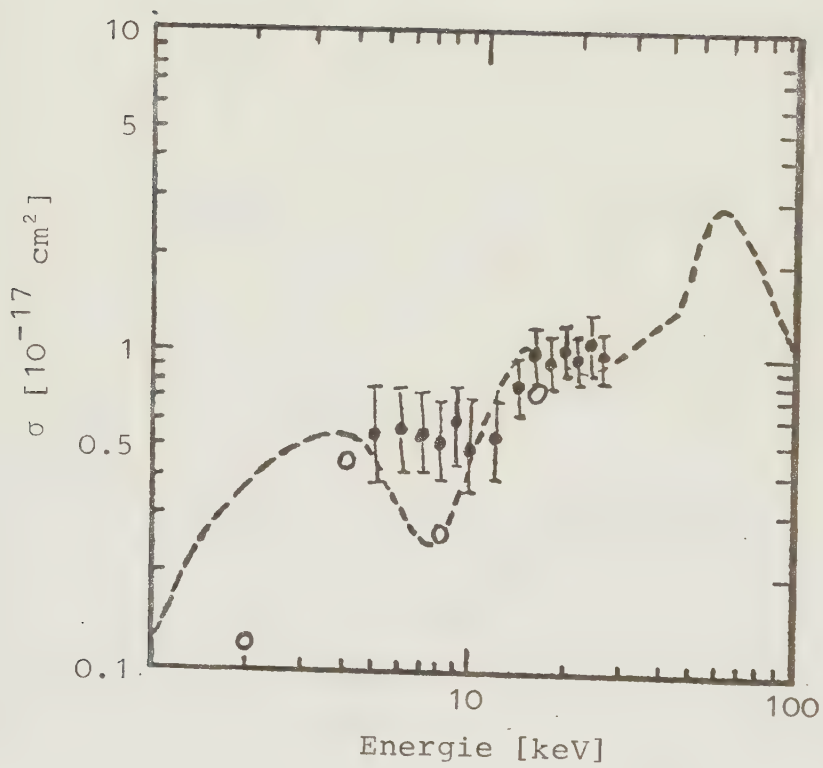


Abb. 20 c Totale Wirkungsquerschnitte für die Reaktion



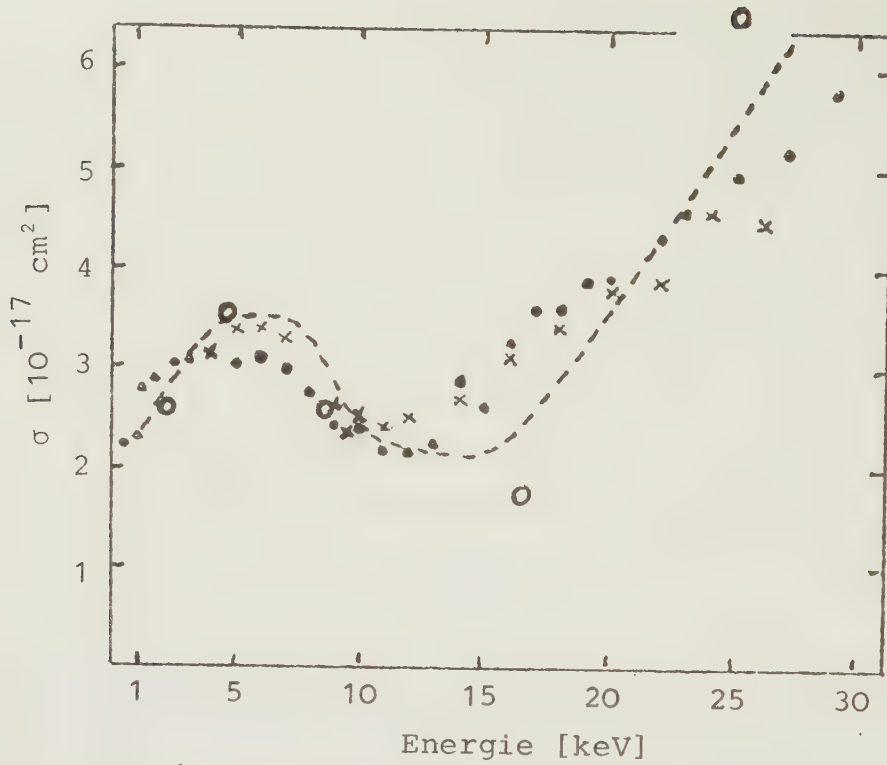
Kap. IV.1.5

Cheshire dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist nicht befriedigend. So läßt sich vor allem auch wegen der großen Meßungenauigkeit bis zu $\pm 40\%$ keine eindeutige Aussage über die Qualität der berechneten W.Q. machen.

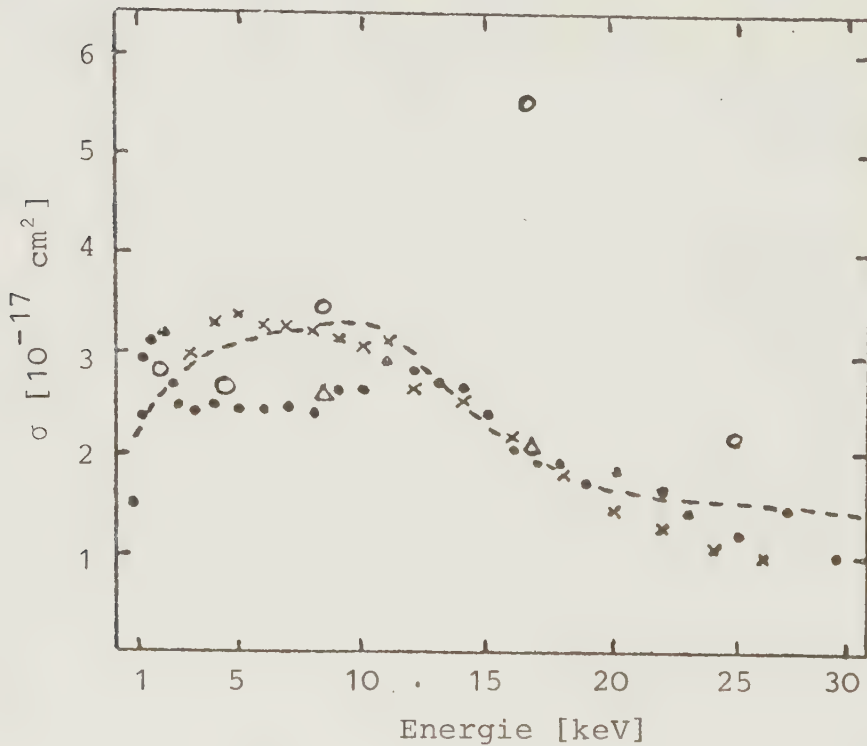
Genauere experimentelle Vergleichsdaten liegen für direkte und Austausch Anregung in das atomare 2p Niveau vor. In Abbildung 21 bedeuten die Punkte Messungen von Kondow (Kondow 1974) und die Kreuze experimentelle Daten von Morgan aus der oben zitierten Referenz. Die W.Q. von Kondow scheinen für Energien kleiner als 10 keV zuverlässiger zu sein, denn die relative Meßungenauigkeit beträgt $\pm 5\%$ gegenüber $\pm 30\%$ Fehler in Morgans Daten. Die Kurve stellt die Ergebnisse aus der schon erwähnten Sieben-Zustandsrechnung von Cheshire dar. Die vorliegenden W.Q. (Kreise) reproduzieren die Rechnungen von Cheshire und die experimentellen Daten für direkte Anregung in das 2p Niveau (Abb. 21a) bis auf den unsicheren Wert bei 25 keV, der um ca. 30% über dem gemessenen W.Q. von Kondow liegt. Erheblich mangelhafter ist die Übereinstimmung für Elektronentransfer in den 2p Zustand (Abb. 21b). Hier weichen die berechneten W.Q. schon bei 8 keV um 53% und bei 16 keV sogar um 177% vom Experiment ab. Um die Ursache dieser Diskrepanz zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß die Ionisation des Elektrons im Proton-Wasserstoff-Stoß via Rotationskopplung erfolgt, also demselben Kopplungseffekt unterliegt, der auch das Elektron in den 2p Zustand anregt. Eine Bestätigung dieser Behauptung erhält man bei der Betrachtung des Gesamtquerschnittes für Transfer in 2p und Ionisation. Entsprechend kann man die Transferquerschnitte mit Hilfe der experimentellen Ionisationsquerschnitte σ_{ion} über die Beziehung

$$\sigma_{2p}^T = \sigma_{NV} + \sigma_{2p}^T - \sigma_{ion} \quad (9)$$

korrigieren. Setzt man für σ_{NV} bzw. σ_{ion} die Werte aus Tabelle 7 und für σ_{2p}^T die Werte aus Tabelle 8 ein, so erhält man für 8 und 16 keV die korrigierten Transfer W.Q. (Dreiecke), die sehr gut mit den Meßwerten Kondow's übereinstimmen. Man muß allerdings anmerken, daß der Meßfehler der gemessenen

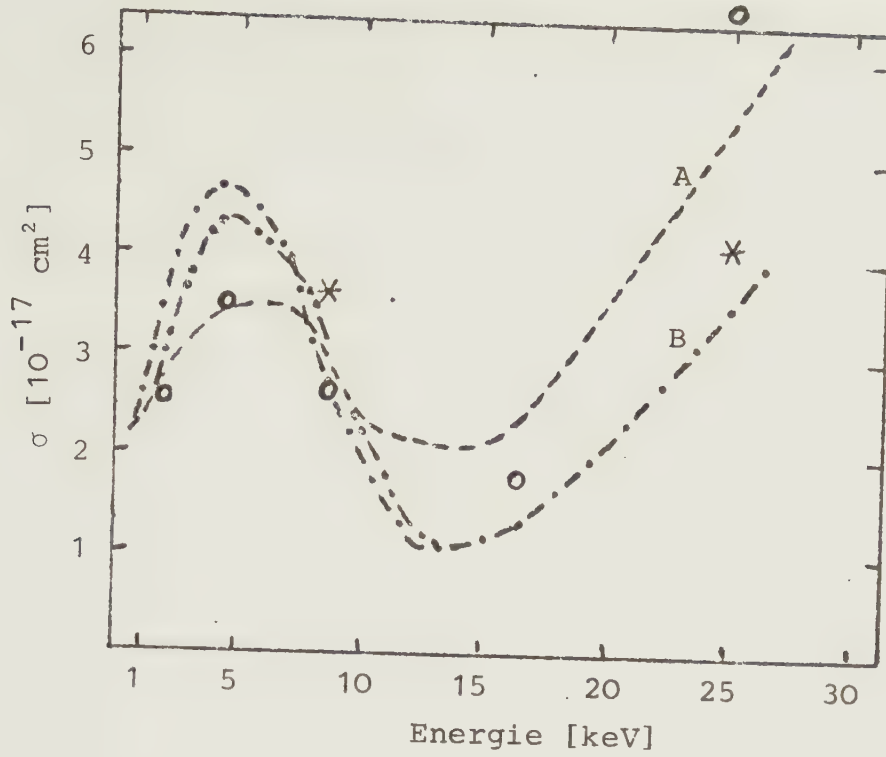


a) $H^+ + H(1s) = H^+ + H(2p)$

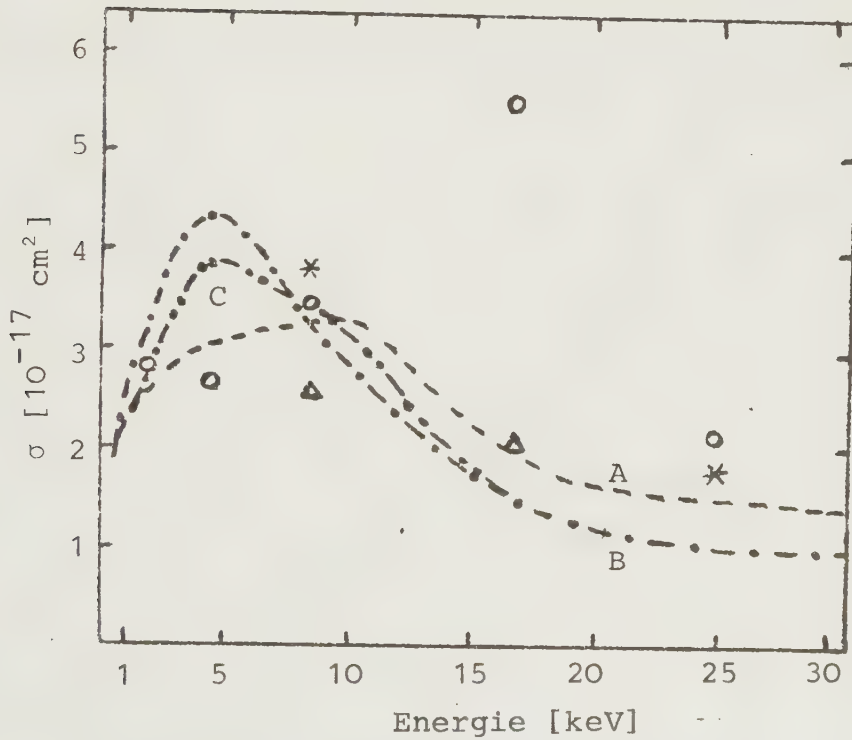


b) $H^+ + H(1s) = H(2p) + H^+$

Abb. 21 Totale Wirkungsquerschnitte für Anregung in 2p
Vergleich mit experimentellen Daten



a) $H^+ + H(1s) = H^+ + H(2p)$



b) $H^+ + H(1s) = H(2p) + H^+$

Abb. 22 Totale Wirkungsquerschnitte für Anregung in 2p
Vergleich mit anderen Rechnungen

Kap. IV.1.5

Ionisationsquerschnitte, der in Gleichung (9) eingeht, in der Größenordnung des 2p Transferquerschnittes liegt, so daß die Korrektur eher qualitativen Charakter hat. Verblüffend ist jedoch, daß die Mittelwerte der gemessenen Ionisationsquerschnitte die berechneten 2p Transfer W.Q. so exakt korrigieren. Vermutlich wird eine genauere Messung der Ionisation die experimentellen Daten von Park bestätigen.

Eine Korrektur für 25 keV läßt sich nicht durchführen, da man bei dieser Energie den Normverlust nicht eindeutig mit der Ionisationswahrscheinlichkeit identifizieren kann. In Abbildung 22 werden schließlich die vorliegenden Ergebnisse mit vier theoretischen Rechnungen verglichen: Kurve A, Pseudobasis mit sieben Zuständen (Cheshire 1970); Kurve B, Wasserstoffbasis mit vier Zuständen (Rapp 1972); Kurve C, Wasserstoffbasis mit sieben Zuständen (Rapp 1972); * Zweizentren-Basis mit 30 Zuständen (Morrison 1978). Dabei fällt auf, daß wieder die Einzentrenrechnungen (Kurven A, B, C) für kleine Energien (< 10 keV) stark von den experimentellen Daten abweichen. Sie lassen sich auch nicht wesentlich durch eine merkliche Vergrößerung der Basis verbessern.

Anregungen in Zustände mit $N = 3$ sind sehr klein bei den betrachteten Energien, so daß sich auch keine verlässlichen Vergleichsdaten finden.

Wie schon in Kapitel III.5 angedeutet, ist die Berechnung differentieller W.Q. wegen des stark oszillierenden Integranden numerisch äußerst kompliziert. Die drei beschriebenen Methoden zur numerischen Integration von (III.53) liefern vor allem für große Streuwinkel ($\theta > 3.5^\circ$) unterschiedliche Ergebnisse, so daß sich hier lediglich eine qualitative Diskussion der wichtigsten differentiellen W.Q. anschließt. In Abbildung 23 sind einige Vergleichsdaten für $E = 2$ keV mit den eigenen Rechnungen (durchgezogene Kurven) zusammengestellt. In Abhängigkeit vom Laborstreuwinkel ist der reduzierte differentielle W.Q. aufgetragen, der von der Wahl des Bezugssystems (Labor- bzw. Schwerpunktskoordinaten) unabhängig ist. Punkte und Kreuze entsprechen experimentellen Daten von Houver (Houver 1974). Die Kurven bedeuten im einzelnen:

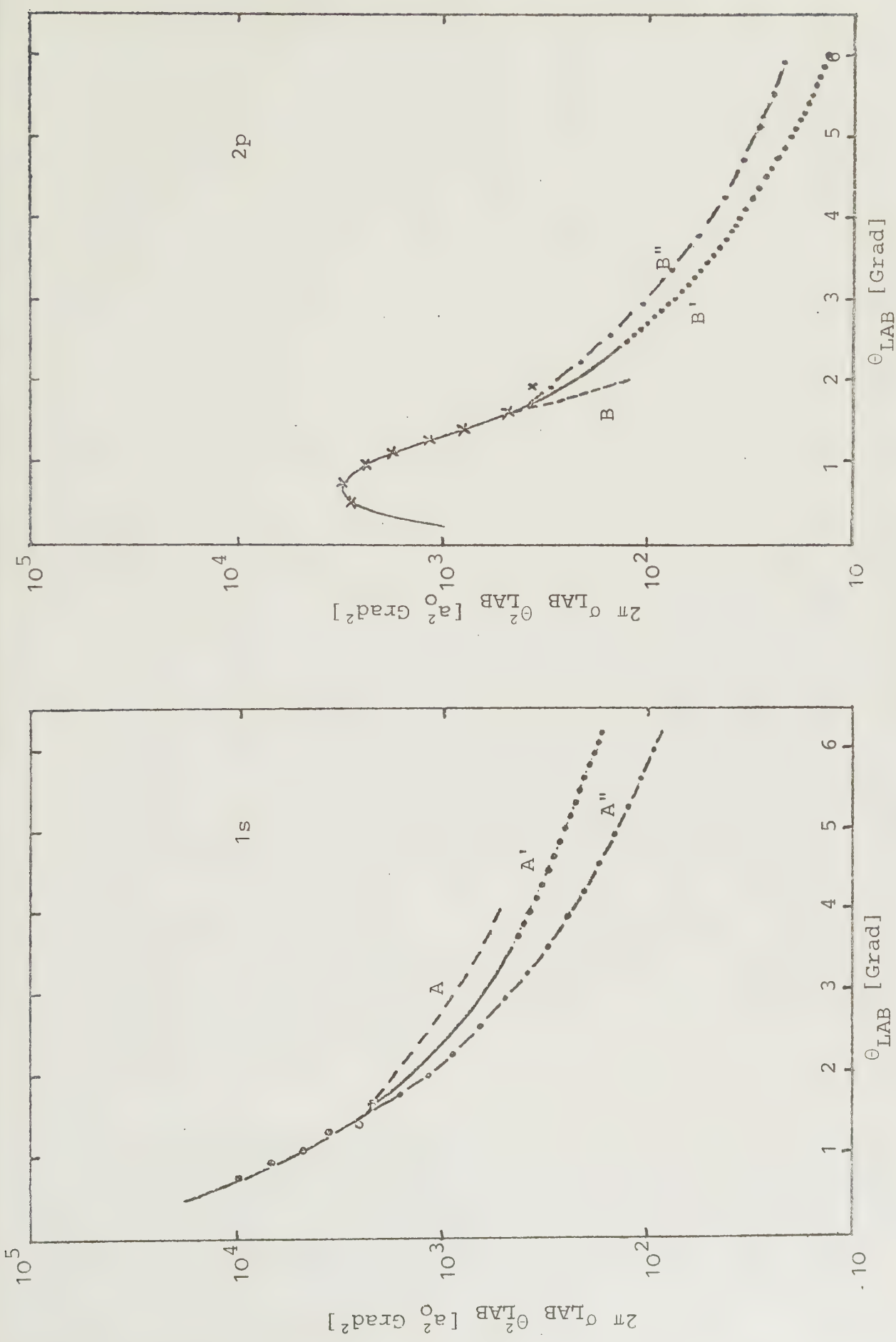


Abb. 23 Differentielle Wirkungsquerschnitte für $E_{LAB} = 2 \text{ keV}$

A, A', A" elastischer Kanal $1s^D$ mit A, Gerade-Bahn-Näherung (Schinke 1976); A', Gerade-Bahn-Näherung (Crothers 1979); A", Coulomb-Bahn (Crothers 1979) und B, B', B" direkte bzw. Austausch Anregung in $2p$ mit den gleichen Referenzen wie A, A', A". Für Streuwinkel unterhalb von 3.5° stimmen die eigenen Rechnungen mit denen von Crothers (A') und den experimentellen Daten recht gut überein. Deutlich erkennt man bei großen Streuwinkeln den Einfluß der klassischen Bahn auf die differentiellen W.Q. (Kurven A, A" bzw. B', B"). Der Unterschied zwischen den Geraden-Bahn-Näherungen von Schinke (Kurven A, B) und Crothers (Kurven A', B') liegt darin, daß die ersten Autoren keine Radialkopplungseffekte in ihren Rechnungen berücksichtigen. Dadurch wird der elastische Kanal überrepräsentiert, denn inelastische Anregung in $2s$ und $2p_0$ werden hauptsächlich via Radialkopplung induziert (Crothers 1979).

Als vorläufige Zusammenfassung der Ergebnisse kann man feststellen, daß das beschriebene Lösungsverfahren für das Stoßsystem Proton-Wasserstoff gute W.Q. im Vergleich mit experimentellen Daten liefert. Der Vorteil der Zweizentren-Basis zeigt sich vor allem im Übergangsbereich, in dem M.O. Rechnungen zu kleine W.Q. vorhersagen, andererseits Entwicklungen nach Einzentrenfunktionen bzw. Hochenergienäherungen (OBK) noch nicht konvergieren. Die Basis ermöglicht ebenfalls eine Abschätzung der Gesamtionisationswahrscheinlichkeit, ist aber dahingehend zu verbessern, daß Ionisations- und $2p_{\pm 1}$ Transferkanäle sauber getrennt werden. Ab Protonenenergien von 25 keV läßt die Qualität der Darstellung merklich nach, selbst wenn man die Basis erheblich erweitert. In diesem Energiebereich werden Transferanregungen weitgehend unbedeutend, so daß die Einzentrensymmetrie des atomaren Anfangszustandes wenig gestört wird. Man muß deshalb durch geeignete Wichtfaktoren (vgl. Morrison 1978) die Zweizentrensymmetrie der Basis zugunsten des atomaren Zentrums verschieben.

Im nächsten Abschnitt soll nun die Eignung der Zweizentren-Basis am Beispiel einiger asymmetrischer Stoßsysteme diskutiert werden.

2) Heteronukleare Einelektronen-Streusysteme

Unter dem Begriff heteronukleare Systeme sollen hier Einelektronen-Ion-Atom-Streusysteme verstanden werden mit verschiedener Ladungszahl der nuklearen Zentren. Der elektronische Hamiltonoperator solcher Systeme besitzt also keine inversionssymmetrischen Eigenfunktionen, d.h. der atomare Grundzustand läßt sich nicht mehr trivial durch Addition bzw. Subtraktion der beiden untersten M.O. darstellen. Man kann z.B. die $1s^D-1s^T$ -Dynamik nicht mehr ungekoppelt von inelastischen Kanälen betrachten, so daß die Argumentation in Gleichung (2) hinfällig wird. Tatsächlich beobachtet man auch keine $1s$ Resonanzoszillationen. Im Gegensatz zu homonuklearen Systemen, in denen die $1s$ Zustände beider Zentren energetisch gleichberechtigt sind - was schließlich die $1s$ -Resonanzoszillationen hervorruft - liegt das $1s$ Orbital des einfallenden Ions energetisch wesentlich niedriger (z.B. He^{2+} : $E = -2$) als der atomare Anfangszustand ($E = -1/2$). In diesem Fall müßte das Elektron sehr viel Energie abgeben, um den $1s$ -Zustand des höher geladenen Zentrums zu besetzen. Da es aber über die klassische Bahn Energie aufnimmt, wird es mit größerer Wahrscheinlichkeit energetisch höhere Zustände besetzen, zumal die Energiedifferenzen kleiner sind. So beobachtet man in Systemen, in denen das einfallende Ion eine höhere Kernladung besitzt als das atomare Zentrum, zwar große Umladequerschnitte, aber keine Transferwahrscheinlichkeiten in den $1s$ Zustand des Projektils.

In den folgenden Abschnitten werden solche heteronuklearen Systeme vorgestellt. Von experimenteller Seite interessiert man sich bei diesen oft stark ladungsunausgeglichene Systemen vor allem für Umladereaktionen, die in der Plasmaphysik von großer Bedeutung sind.

2.1) Das System ${}^4\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$

Das einfachste heteronukleare System besteht in der Streuung eines α -Teilchens an einem Wasserstofftarget. Durch das stärker attraktive Coulombpotential des α -Teilchens wird man be-

Kap. IV.2.1

vorzugt Umladereaktionen erwarten und in nur geringem Maße Anregung der Targetatome. Dies wird durch Tabelle 9 bestätigt, in der die totalen W.Q. für Anregung des Elektrons in Zustände mit $N \leq 3$ bei Labor-Einschußenergien des α -Teilchens von 8, 20, 40 keV zusammengestellt sind. Für die Zahl der Basisfunktionen sei auf Tabelle 6 bei korrespondierenden Relativgeschwindigkeiten verwiesen. Aus Gleichung (III.24) erhält man den Asymptotikparameter für die wichtigsten Kanäle (Wasserstoffgrundzustand und Projektilzustände mit $N = 2$) zu $a = 1/R$.

Die direkten Anregungsquerschnitte sind zum Teil um Größenordnungen kleiner als die korrespondierenden Umladequerschnitte. Der 1s Transferkanal ist, wie schon eingangs erwähnt, völlig unbedeutend. Der Hauptteil ist inelastische Anregung in die Zustände mit $N = 2$ des Projektilions. Offenbar übernehmen diese Kanäle die Rolle des 1s Transferkanals bei homonuklearen Systemen. Berücksichtigt man, daß die elektronische Gesamtenergie in Atomen mit einem Elektron durch

$$E_{NLM} = E_N = - \frac{Q^2}{2N^2} \quad (10)$$

gegeben ist, so findet man, daß der Grundzustand des Targetatoms und die Zustände mit $N = 2$ des Projektils energetisch gleich sind. Wie im Proton-Wasserstoff-Stoß sollte dann das Elektron zwischen dem 1s-Zustand des Wasserstoffatoms und den Zuständen mit $N = 2$ des Heliumatoms oszillieren.

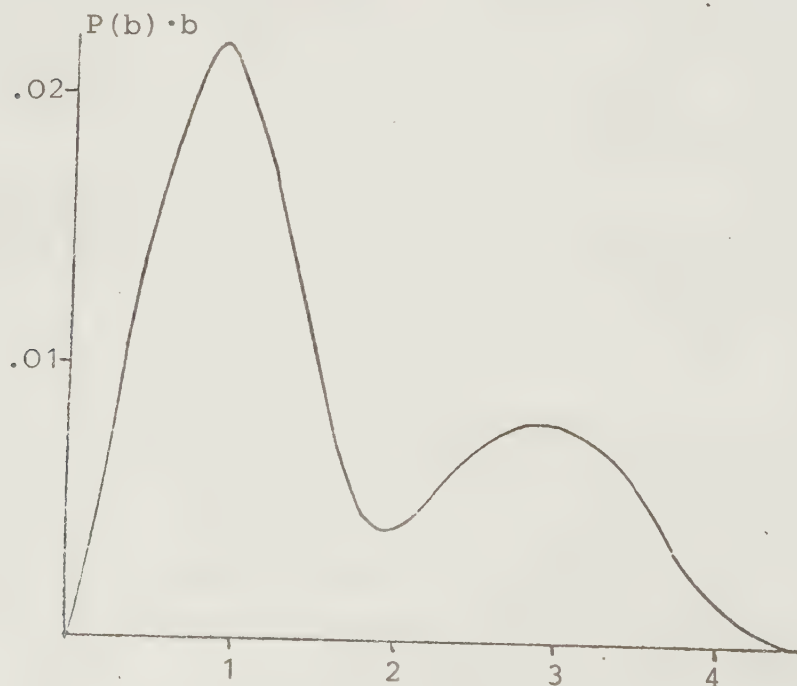
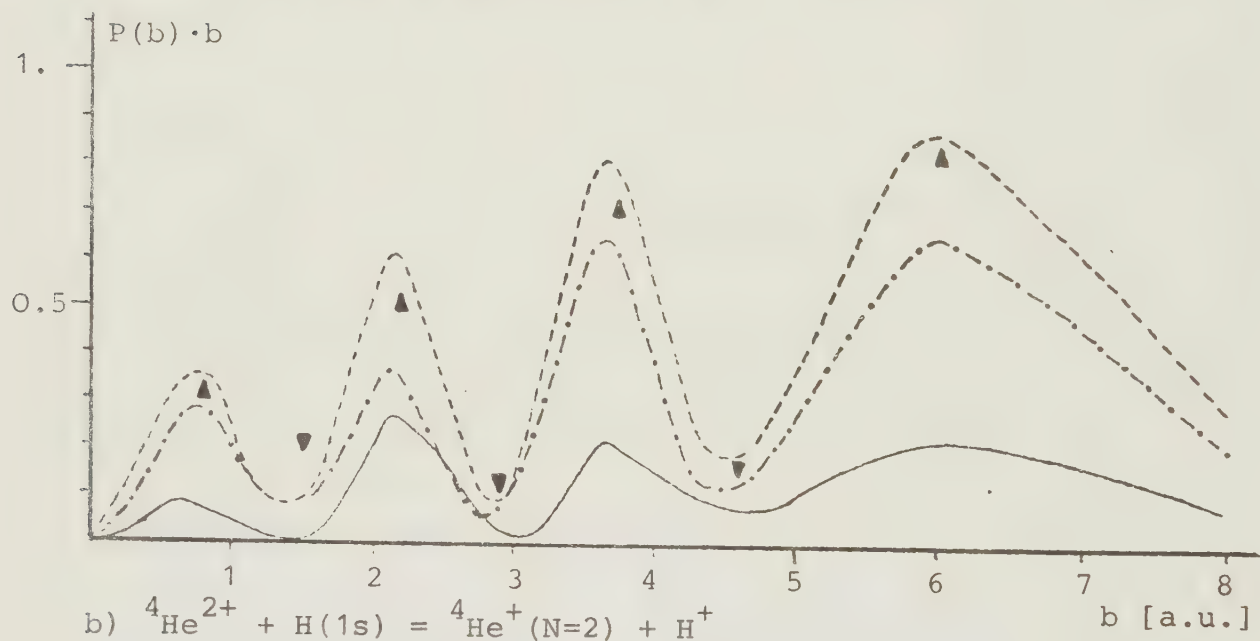
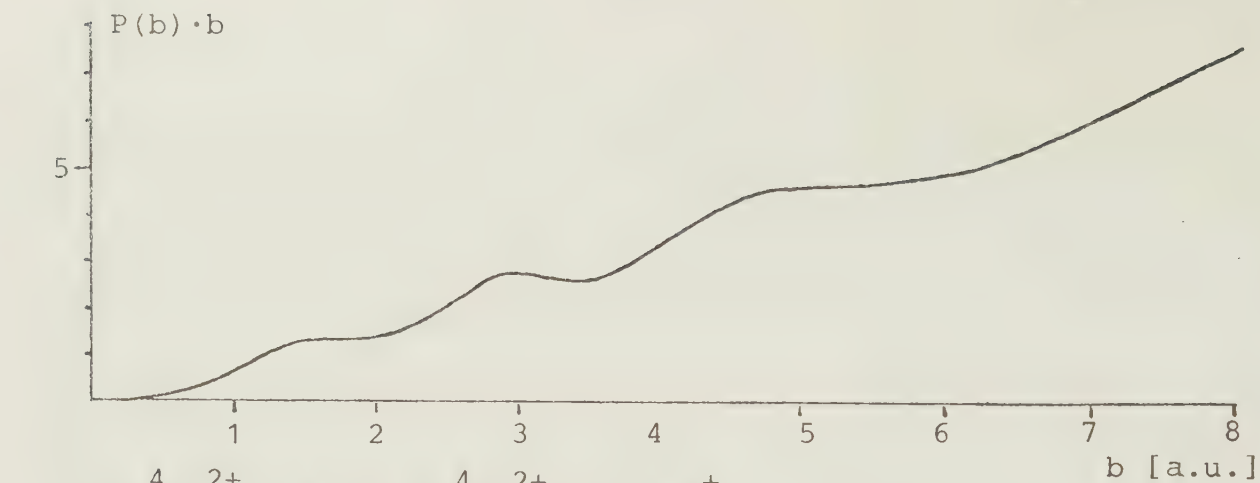
In Abbildung 24 sind die Wahrscheinlichkeiten $P(b) \cdot b$ für den elastischen Kanal (Abb. 24a) und die Transferkanäle mit $N = 2$ (Abb. 24b) bzw. $P_{3p\pm 1}$ (Abb. 24c) dargestellt. Kurve A repräsentiert Elektronenaustausch in das 2s-Niveau, Kurve B entsprechend in das 2p-Niveau und Kurve C die Gesamtaustauschwahrscheinlichkeiten in die Niveaus mit $N = 2$ des Projektils. Analog zur 1s-Resonanz eines homonuklearen Systems, findet man die gegenphasige Oszillation der $P(b)$ für $P_{1s}^D(b)$ und $P_{N=2}^T(b)$. Dagegen weist die Anregung in den Zustand $3p_{\pm 1}$ des He-Ions wieder die Peak-Struktur der inelastischen $2p_{\pm 1}$ -Anregung im Proton-Wasserstoff-Stoß auf.

$\sigma_{\text{NLM}} [10^{-17} \text{ cm}^2]/E [\text{keV}]$		8	20	40
1 0 0	direkt	953	926	597
2 0 0	"	0.42	0.55	1.2
2 1 0+2 1±1	"	3.9	7.7	9.8
3 0 0+3 1 0+3 1±1	"	0.35	1.0	3.6
1 0 0	transfer	0.004	0,07	0.42
2 0 0	"	17.6	25.1	20.5
2 1 0+2 1±1	"	45.0	78.6	95.5
3 0 0+3 1 0+3 1±1	"	2.1	5.5	3.6

Tab. 9 Totale Wirkungsquerschnitte für $^4\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$

Die Dreiecke in Abbildung 24b deuten Maxima und Minima der $P(b) \cdot b$ für eine M.O. Rechnung von Hatton et al. (Hatton 1979) an. Die Autoren berücksichtigen 10 M.O. und Translationsphasen in ihrer Basis. In Tabelle 10 sind Vergleichsdaten totaler Umladequerschnitte mit den hier berechneten Werten zusammengestellt. Zunächst zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der eigenen Rechnung mit den gemessenen W.Q. von Shah et al. Auffallend ist die starke Abweichung der 2s-Umladequerschnitte für Rechnungen in einer Einzentren-Basis (Rapp 1974, Msezane 1973) gegenüber M.O. Rechnungen (Hatton 1979) bzw. Rechnungen in einer Zweizentren-Pseudobasis (Morrison 1978). Hier bestätigt sich die plausible Anschauung analog zum System Proton-Wasserstoff, daß eine Einzentren-Basis in dem Energiebereich, in dem Resonanzoszillationen auftreten, schlechter zur Darstellung der SGI geeignet ist als eine Zweizentren-Basis.

Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse mit denen des Proton-Wasserstoff-Stoßes, findet man prinzipiell ähnliche Eigenschaften. So wird als wichtigster Reaktionsmechanismus die $1s^D-1s^T$ -Dynamik des homonuklearen Systems durch die $1s^D-2s^T+2p^T$ -Resonanzoszillationen des heteronuklearen Systems ersetzt. Die strukturelle Stoßparameterabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten in höher angeregte Zustände ist in


Abb. 24 $P(b) \cdot b$ versus b für $E = 8 \text{ keV}$

Kap. IV.2.1

E [keV]	σ_{2s}^T	σ_{2p}^T	σ_{2s+2p}^T	σ_{total}^T	Referenz
8	17.6	45.0	62.6	64.7	eigene Rechnung
	12.7	-	63.0	-	(Hatton 1979)
	9.6±2	-	-	60±9	(Shah 1978)
20	25.1	78.6	103.7	109	eigene Rechnung
	23.7	-	122.0	-	(Hatton 1979)
	15.7	-	-	110.5	(Shah 1978)
40	20.5	95.5	116	119.6	eigene Rechnung
	17.2	86.8	104	-	(Morrison 1978)
	34.6	85.4	120	-	(Rapp 1974)
	24	81	105	-	(Msezane 1973)
	15.8	-	-	122	(Shah 1978)

Tab. 10 Totale Umladequerschnitte für ${}^4\text{He}^{2+} + \text{H}(1s) = {}^4\text{He}^+ (\text{NL}) + \text{H}^+$

beiden Fällen gleich. Allerdings überwiegen im ladungsunausgeglichenen System Transferreaktionen gegenüber direkter Anregung.

2.2) Das System ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$

Etwas komplizierter werden die Reaktionsmechanismen, wenn man ein vollständig ionisiertes Li Atom auf ein Wasserstofftarget schießt. Der Transferresonanzkanal beinhaltet in diesem Fall alle Zustände mit $N = 3$ des Projektils. Entsprechend beobachtet man Oszillationen der Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronenaustausch in Niveaus mit $N = 3$ (Abb. 25a). Andererseits findet man aber auch Oszillationen der $P(b)$ für Li-Zustände mit $N = 2$ (Abb. 25b), die energetisch etwas niedriger liegen als der Wasserstoffatom Anfangszustand. Sehr wichtig sind Anregungen in Niveaus mit $N > 3$. Aus programmtechnischen Gründen wurden alle diese Zustände in der Kanalentwicklung (III.34) nicht berücksichtigt. Um aber trotzdem eine Abschätzung über die Größenordnung dieser W.Q. zu er-

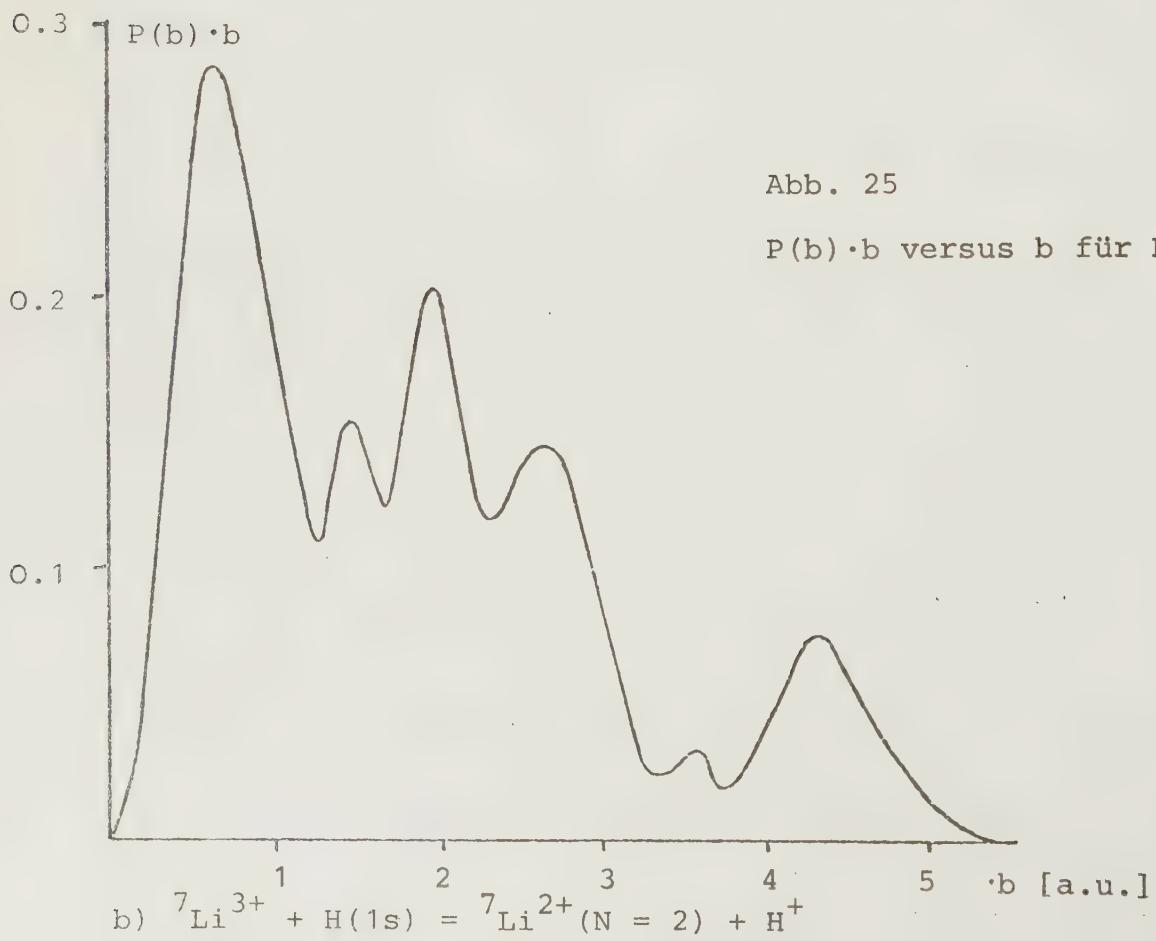
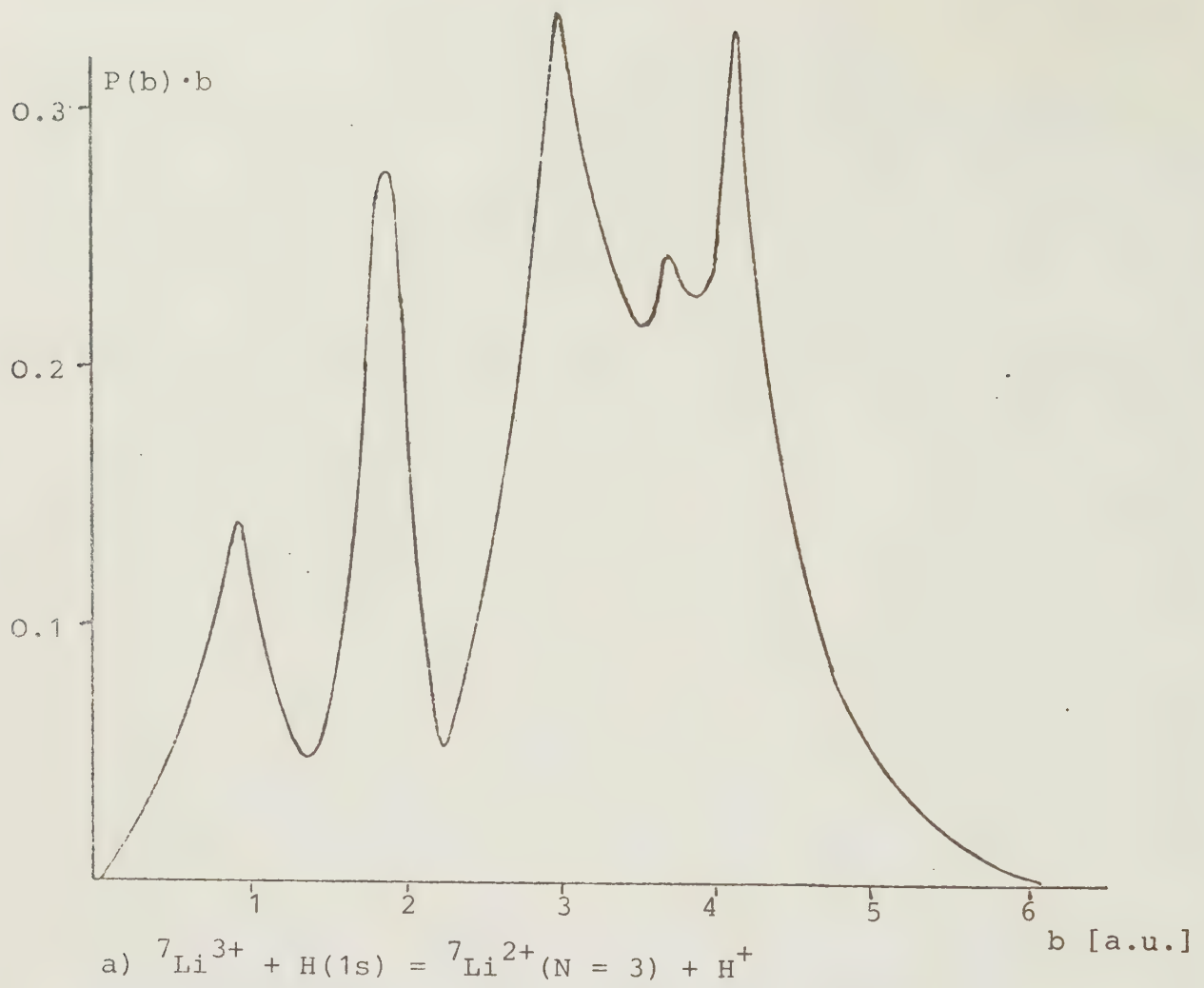


Abb. 25

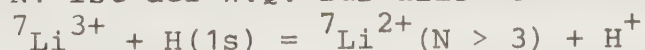
$P(b) \cdot b$ versus b für $E = 14$ keV

halten, wird in Tabelle 11 der integrierte Normverlust (6) mit angegeben. Da man bei den niedrigen Impaktgeschwindigkeiten - äquivalente Protonenergien sind 2, 5, 10 keV - und der starken Coulombanziehung des Li Ions von Ionisation absehen kann, außerdem Transferreaktionen, ebenfalls wegen der Projektilladung, um mindestens eine Größenordnung wahrscheinlicher sind als direkte Anregungen, lassen sich die integrierten Normverluste in diesem Fall als Transferquerschnitte interpretieren. Man sieht, daß Anregungen in die höheren Li-

$\sigma [10^{-17} \text{ cm}^2]/E [\text{keV}]$		14	35	70
1 0 0	direkt	1178	926	606 ⁺⁾
2 0 0	"	0.552	0.147	0.499
2 1 0	"	2.46	2.02	2.32 ⁺⁾
2 1 ± 1	"	0.35	1.49	1.18
3 0 0	"	0.025	0.0058	0.058
3 1 0	"	0.195	0.142	0.895
3 1 ± 1	"	0.015	0.015	0.144
1 0 0	transfer	0.148	0.343	0.321
2 0 0	"	3.557	15.45	15.84
2 1 0	"	5.13	7.20	7.89
2 1 ± 1	"	5.39	21.73	29.41
3 0 0	"	1.93	6.92	5.16
3 1 0	"	3.43	8.93	8.43
3 1 ± 1	"	4.86	5.82	3.22
NV	"	29.32	40.76	- ⁺⁾

Tab. 11 Totale Wirkungsquerschnitte für ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$

NV ist der W.Q. für alle Reaktionen



⁺⁾ numerisch unsichere Werte

Zustände wesentlich wahrscheinlicher sind als man dies von den bisherigen Systemen erwartet hätte. Auch ist der Resonanzkanal nicht mehr dominierend.

Kap. IV.2.2

Tabelle 12 zeigt einen Vergleich der Umladequerschnitte mit experimentellen Daten von Seim et al. (Seim 1980) und einer Rechnung von Ryufuku und Watanabe (Ryufuku 1979). Die Umlade-

E [keV]	σ^T [10^{-17} cm ²]	Referenz
14	53.8	eigene Rechnung
	79.6	(Ryufuku 1979)
	62.1 $\pm 10.6^{++}$)	(Seim 1980)
35	107.1	eigene Rechnung
	133	(Ryufuku 1979)
	123.6 $\pm 9^{++}$)	(Seim 1980)
70	70.3 ⁺)	eigene Rechnung
	178	(Ryufuku 1979)
	-	(Seim 1980)

Tab. 12 Umladequerschnitte für ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s) = {}^7\text{Li}^{2+} + \text{H}^+$

⁺) ohne W.Q. für $N > 3$ ⁺⁺) interpolierte Werte

querschnitte der vorliegenden Arbeit erhält man aus der Beziehung

$$\sigma^T = \sigma_{1s}^T + \sigma_{N=2}^T + \sigma_{N=3}^T + \sigma_{NV} \quad (11)$$

Sie stimmen für 14 keV besser mit dem Experiment überein als die W.Q. der "distorted-wave" Rechnung von Ryufuku. Der Wert für 70 keV liegt erheblich unterhalb des berechneten Umladequerschnitts. In diesem Fall kann der Normverlust nicht eindeutig auf physikalische Ursachen zurückgeführt werden, da für große Stoßparameter die Qualität der Darstellung deutlich nachläßt. Dadurch bleiben alle Transferkanäle mit $N > 3$ unberücksichtigt.

Vergleicht man die drei betrachteten Streusysteme, lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten ableiten, die man zum Teil auch anschaulich erwartet. Mit wachsender Kernladung des

Kap. IV.2.2

Projektils werden Transferreaktionen immer wahrscheinlicher, vor allem auch Übergänge in hochangeregte Zustände ($E > -1/2$) des einfallenden Ions. Resonanzoszillationen treten auch in heteronuklearen Systemen auf, sind aber weniger stark ausgeprägt (vgl. ${}^4\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$) bzw. bei stärker ladungsunausgeglichenen Systemen nicht so dominierend wie in homonuklearen Streusystemen. Es können sowohl Übergänge in energetisch niedrigere - unter Energieabgabe des Elektrons - als auch in energetisch höhere Zustände stattfinden. Entscheidend ist nur die Energiedifferenz zum Anfangszustand. Mit wachsender Energiedifferenz nehmen die W.Q. ab.

Kap. V.

V. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird eine Methode zur Lösung der zeitabhängigen SGI in der Klassischen-Bahn-Näherung vorgestellt. Die SGI wird durch Zweizentrenfunktionen des Hylleraastyps dargestellt (Kap. III.2.3) und die resultierenden gekoppelten Kanalgleichungen mit einem modifizierten Runge-Kutta-Verfahren gelöst (Kap. III.6). Um eine physikalische Interpretation der Lösung zu ermöglichen, wird die zeitlich asymptotische Streuwellenfunktion auf bewegte wasserstoffähnliche Orbitale projiziert (Kap. III.3.2). Die Entwicklungskoeffizienten sind dann - soweit ihr zeitlicher Grenzwert existiert (Kap. II.4) - gleichbedeutend mit Übergangsamplituden in verschiedene atomare Endzustände. Mit Hilfe dieser Übergangsamplituden lassen sich schließlich differentielle oder totale W.Q. berechnen (Kap. III.5).

Wichtig ist vor allem eine gute Darstellung der zeitliche asymptotischen Lösung, um in Stoßsystemen eine physikalische Interpretation der Streuwellenfunktion zu ermöglichen. Als einfachster Test für die Eignung des Lösungsverfahrens gerade unter diesem Aspekt dient das inertial bewegte Wasserstoffatom (Kap. III.7). Die hierin gesammelten Erfahrungen werden auf einige Eielektronenstreusysteme wie $H^+ + H(1s)$ (Kap. IV.1), ${}^4\text{He}^{2+} + H(1s)$ (Kap. IV.2.1) und ${}^7\text{Li}^{3+} + H(1s)$ (Kap. IV.2.2) angewandt. Für einzelne physikalische Ergebnisse sei auf die Zusammenfassungen der betreffenden Abschnitte in Kapitel IV verwiesen.

Bei allen Rechnungen bis zu 25 keV/Nukleon zeigt sich i.a. eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten und konkurrierenden Theorien. Besonders erwähnenswert ist die Reproduktion gemessener W.Q. in einem energetischen Übergangsbereich (10 - 25 keV/Nukleon), in dem weder M.O. Rechnungen noch Darstellungen nach Einzentren-Funktionensystemen befriedigende Ergebnisse liefern. Die Ursache liegt in der Berücksichtigung sehr vieler Basisfunktionen (bis zu 180), was nur dadurch möglich wird, daß alle Matrixelemente zum einen analytisch berechenbar sind und zum anderen eine besonders ein-

Kap. V.

fache Struktur in ihrer expliziten Zeitabhängigkeit annehmen (III.22). Ein weiterer Vorteil gegenüber "physikalischen Funktionensystemen" ist die universelle Einsetzbarkeit der Pseudobasis für beliebige Streusysteme. Es ist also nicht erforderlich, zuerst die jeweils korrespondierende stationäre SGI zu lösen. Die Matrixelemente sind unabhängig vom diskutierten System.

Da die Zweizentrenfunktionen symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich Inversion am Koordinatenursprung sind, lassen sich niederenergetische Stoßprozesse wie Umladungsreaktionen, bei denen sich in der Zeitentwicklung bevorzugt quasimolekulare Zwischenzustände einstellen, exakter beschreiben als hochenergetische Stoßprozesse (direkte Anregung), in denen die Symmetrie des atomaren Anfangszustandes während der Zeitentwicklung kaum gestört wird (Kap. III.7). So ist die Verwendbarkeit der unmodifizierten Basis auf Einschußenergien unterhalb 25 keV/Nukleon beschränkt.

Die Zweizentrenfunktionen sind nicht orthogonal zu Einelektronen-Kontinuumsfunktionen, so daß man eine beschränkte Erfassung von Ionisationsprozessen erwarten kann (Kap. IV.1.3). Es stellt sich aber heraus, daß die Basis schlecht zwischen Transferkanälen mit $|\Delta m| = 1$ und Ionisationskanälen trennt (Kap. IV.1.5), was eine Modifikation der Zweizentrenfunktionen unerläßlich macht. Ein anderer Nachteil ist die starke Energieabhängigkeit in der Darstellung der Kanalfunktionen (Kap. III.7), hervorgerufen durch rapide Oszillationen in den Translationsfaktoren. Auch hier ist eine Modifikation der Basis notwendig. Im übrigen sind sehr viele Legendrepolynome zur Darstellung der SGI bei großen internuklearen Abständen erforderlich, wodurch die Basis aus geometrischen Gründen in der zeitlichen Asymptotik unverhältnismäßig aufgebläht wird. Durch eine Skalierung der η -Abhängigkeit der Basisfunktionen könnte diesem Nachteil begegnet werden.

Die Berücksichtigung all dieser Bemerkungen führt zu einem neuen Ansatz der Zweizentrenfunktionen

Kap. V.

$$\gamma_{nlm} = \frac{1}{R^{3/2}} \exp\left[-\frac{a'}{2}(\xi-1)\right] (\xi^2-1)^{m/2} L_n^m\left(\frac{\text{Re}(a')}{2}\right) (\xi-1) \quad (1)$$

$$\exp[-b\eta] P_1^m(c\eta) \cos m\varphi$$

mit dem neuen komplexen Parameter a' , der mit a über die Beziehung

$$a = 1/\text{Re}(a') \quad (2)$$

verknüpft ist. Eine geeignete Wahl des Imaginärteils von a' bietet die Möglichkeit, die Basis energieunabhängig zu machen, so daß die Darstellung der Kanalfunktion auch für große Einschußenergien erleichtert würde. Der exponentielle Gewichtsfaktor in der η -Abhängigkeit bewirkt eine Asymmetrisierung der Basis zugunsten eines atomaren Zentrums (Morrison 1978). Mit der Definition von $\eta = (r_1 - r_2)/R$ erhält man für $b > 0$ ein Übergewicht des linken Zentrums ($r_1 < r_2$) und für $b < 0$ eine entsprechende Betonung des rechten Zentrums ($r_1 > r_2$). Natürlich muß auch b energieabhängig sein, d.h. mit wachsender Energie zunehmen und bei kleinen Energien verschwinden. Die Skalierung der η -Abhängigkeit in den Legendrepolynomen ermöglicht eine schnellere Konvergenz in der Entwicklung der Kanalfunktionen für große internukleare Abstände.

Das Hauptanliegen bleibt selbstverständlich eine einfache analytische Form aller Matrixelemente. Voraussetzung dafür ist, daß das Grundintegral

$$I_O(n, n', m) = \int_0^\infty e^{-\alpha x} x^m L_n^m(x) L_{n'}^m(x) dx \quad (3)$$

$$\alpha = 1 + ia \cdot I_m(a')$$

$$x = \frac{\xi-1}{a} = (\xi-1) \text{Re}(a'),$$

auf das man alle Integrale in ξ mittels Rekursionsformeln zurückführen kann (Kap. VI.1), in geschlossener Form lösbar ist. Man erhält für (3) (Gradshteyn 1965, Seite 844)

$$I_O(n, n', m) = \frac{(n' + n + m)!}{n! n'!} \frac{(\alpha - 1)^{n + n'}}{\alpha^{n' + n + m + 1}} \cdot F[-n', -n; -n' - n - m; \frac{\alpha(\alpha - 2)}{(\alpha - 1)^2}] \quad (4)$$

Mit einer entsprechend (1) erweiterten dreiparametrigen Basis lassen sich einige der erwähnten Probleme vor allem bei hoch-energetischer Streuung ohne zusätzlichen numerischen Aufwand bewältigen.

Abschließend sei noch auf einige schon in Kapitel II.4 an- diskutierte Anwendungsmöglichkeiten des Lösungsverfahrens für Vielelektronensysteme hingewiesen. Natürlich kann man die Zweizentrenbasis benutzen, um zunächst das entsprechende sta- tionäre Problem zu lösen (Toepfer 1980) und die resultieren- den M.O. als Basisfunktion für die zeitabhängige Rechnung benutzen. Man hat dann durch den Einsatz der M.O. praktisch eine Vorauswahl der wichtigsten Hylleraasfunktionen getroffen entsprechend der speziellen Geometrie des betrachteten Streu- systems. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Berechnung eines effektiven Potentials durch Lösung der zeitabhängigen Thomas-Fermi-Gleichungen (Horbatsch 1981). Mit Hilfe dieses Potentials, das die zeitliche Entwicklung des mittleren elek- tronischen Coulombfeldes beschreibt, welches auf ein einzel- nes Elektron wirkt, löst man die Einteilchen-SG1 für jedes anfänglich besetzte Orbital. Will man den Einfluß der Elek- tron-Elektron-Wechselwirkung genauer berücksichtigen, bietet sich die Lösung der TDHF-Gleichungen an. Die gekoppelten Kanalgleichungen sind in diesem Fall nichtlinear, was zu- nächst eine detaillierte Interpretation der Streuwellenfunk- tion erschwert. Man erhält aber unmittelbar Pauschalaussagen über Gesamtionisation, Transfer bzw. direkte Anregung durch Integration der zeitlich asymptotischen Dichte. In allen drei Verfahren lassen sich die in Einelektronensystemen gewonnenen Erfahrungen unmittelbar verwerten.

Kap. VI.1

VI. Anhang

1) Matrixelemente zu gleichem Parameter a

Die Berechnung der Matrixelemente ist zwar im einzelnen sehr aufwendig aber mathematisch ohne besondere Schwierigkeiten. Deshalb sollen in diesem Kapitel nur die notwendigsten Ergebnisse zusammengestellt werden. Für Details in der Berechnung der kinetischen Energie- und Überlappmatrixelemente sei auf Arbeiten von Eichler (Eichler 1975) und Toepfer (Toepfer 1980) verwiesen.

Für die benötigten Operatoren erhält man in den elliptischen Koordinaten (III.16)

$$\Delta = \frac{1}{\left(\frac{R}{2}\right)^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \partial_{\xi} (\xi^2 - 1) \partial_{\xi} + \partial_{\eta} (1 - \eta^2) \partial_{\eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \partial_{\varphi}^2 \right\}$$

$$V = - \frac{Q_1}{\frac{R}{2}(\xi + \eta)} - \frac{Q_2}{\frac{R}{2}(\xi - \eta)}$$

$$\partial_R = \frac{dx}{dR} \partial_x + \frac{d\xi}{dR} \partial_{\xi} + \frac{d\eta}{dR} \partial_{\eta} + \partial_R|_{\text{ex}}$$

$$\hat{il}_y = \frac{\cos \varphi []^{1/2}}{\xi^2 - \eta^2} \{ (\eta + M\xi) \partial_{\xi} - (\xi + M\eta) \partial_{\eta} \} - \frac{\sin \varphi}{[]^{1/2}} \{ \xi \eta + M \} \partial_{\varphi}$$

$$[] := [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)] \quad ; \quad M := \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad .$$

Da sowohl Basis als auch Operatoren in den Koordinaten ξ , η und φ faktorisieren, zerfällt die Berechnung aller Matrixelemente in Integrale, die Laguerrepolynome bzw. Legendrepolynome enthalten. Die Integration über den Azimutwinkel ist i.a. trivial und liefert nur einen Vorfaktor.

Alle Integrale über η lassen sich auf folgende Grundintegrale zurückführen

Kap. VI.1

$$\begin{aligned}
 J_1\left(\begin{smallmatrix} m \\ 11' \end{smallmatrix}\right) &= \int_{-1}^1 P_1^m(\eta) P_{1'}^{m-1}(\eta) \eta \sqrt{1-\eta^2} d\eta \\
 &= T(m,1) \delta_{11'} \left\{ \frac{1-m}{(21+1)(21-1)} - \frac{1+m+1}{(21+3)(21+1)} \right\} \\
 &\quad + T(m,1) \delta_{11'-2} \frac{1+m+1}{(21+3)(21+5)} \\
 &\quad - T(m,1) \delta_{11'+2} \frac{1-m}{(21-1)(21-3)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_2\left(\begin{smallmatrix} m \\ 11' \end{smallmatrix}\right) &= \int_{-1}^1 (1-\eta^2) P_1^m(\eta) P_{1'}^m d\eta \\
 &= T(m,1) \delta_{11'} \left\{ 1 - \frac{1}{21+1} \left[\frac{(1+m)(1-m)}{21-1} + \frac{(1-m+1)(1+m+1)}{21+3} \right] \right\} \\
 &\quad - T(m,1) \delta_{11'-2} \frac{(1+m+2)(1+m+1)}{(21+3)(21+5)} \\
 &\quad - T(m,1) \delta_{11'+2} \frac{(1-m-1)(1-m)}{(21-3)(21-1)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_3\left(\begin{smallmatrix} m \\ 11' \end{smallmatrix}\right) &= \int_{-1}^1 P_1^m(\eta) P_{1'}^{m-1}(\eta) \sqrt{1-\eta^2} d\eta \\
 &= T(m,1) \delta_{11'-1} \frac{1}{21+3} - T(m,1) \delta_{11'+1} \frac{1}{21-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_4\left(\begin{smallmatrix} m \\ 11' \end{smallmatrix}\right) &= \int_{-1}^1 P_1^m(\eta) P_{1'}^m(\eta) \eta d\eta \\
 &= T(m,1) \delta_{11'-1} \frac{1+m+1}{21+3} + T(m,1) \delta_{11'+1} \frac{1-m}{21-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T(m,1) \delta_{11'} &= \int_{-1}^1 P_1^m(\eta) P_{1'}^m(\eta) d\eta \\
 &= \delta_{11'} \frac{2}{21+1} \frac{(1+m)!}{(1-m)!}
 \end{aligned}$$

Alle Integrale über ξ bzw. $x = (\xi-1)/a$

$$I_s(n, n', m) = \int_0^\infty dx e^{-x} x^{m+s} L_n^m(x) L_{n'}^m(x), \quad s = 0, 1, \dots$$

Kap. VI.1

können mit Hilfe der Rekursionsformel

$$I_S(n, n', m) = (2n' + m + 1) I_{S-1}(n, n', m) - (n' + m) I_{S-1}(n, n' - 1, m) \\ - (n' + 1) I_{S-1}(n, n' + 1, m)$$

auf das Normierungsintegral der Laguerrepolynome

$$I_O(n, n', m) = \int_0^\infty dx e^{-x} x^m L_n^m(x) L_{n'}^m(x) = \delta_{nn'} \frac{(n+m)!}{n!}$$

zurückgeführt werden. Als Teilintegrale werden benötigt

$$E_k(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}) = \int_1^\infty d\xi (\xi - 1)^{k-1} (\xi^2 - 1)^m e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) \\ = a^{2m+k} \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} \left(\frac{2}{a}\right)^j I_{m-j+k-1}(n, n', m), \quad k = 1, 2, 3.$$

$$E_4(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}) = E_1(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}) + E_2(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}).$$

Damit erhält man für die kinetische Energie

$$\langle nlm | -\frac{1}{2}\Delta | n'l'm' \rangle = -\delta_{mm'} \delta_{ll'} \cdot \frac{R}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} * \\ * a^{2m+1} \sum_{\mu=0}^m \binom{m}{\mu} \left(\frac{2}{a}\right)^\mu \{ a_O I_{m-\mu}(n, n'-1, m) + b_O I_{m-\mu}(n, n', m) \\ + b_1 I_{m-\mu+1}(n, n', m) + b_2 I_{m-\mu+2}(n, n', m) \\ a_O = -(n'+m)(m+1) \\ b_O = (n'+m)(m+1) - \frac{1}{a}(2n'+m+1) - l(l+1) \\ b_1 = \frac{1}{2a} - n' - m - 1, \quad b_2 = \frac{1}{4}$$

die potentielle Energie

$$\langle nlm | V | n'l'm' \rangle = \frac{4\pi}{2\pi} \frac{m=0}{m \neq 0} \delta_{mm'} \left[-\frac{Z_1 + Z_2}{R} T(m, l) \delta_{ll'} \cdot E_4(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}) \right. \\ \left. + \frac{Z_1 - Z_2}{R} J_4(\begin{smallmatrix} m \\ ll' \end{smallmatrix}) \cdot E_1(\begin{smallmatrix} m \\ nn' \end{smallmatrix}) \right]$$

Kap. VI.1

und das Überlappintegral

$$\begin{aligned} \langle nlm | n'l'm' \rangle &= \delta_{mm'} \left\{ \frac{2\pi, m=0}{\pi, m \neq 0} [J_2(\frac{m}{11'}) \cdot E_1(\frac{m}{nn'}) \right. \\ &\quad \left. + \delta_{11'} T(m,1) \{ E_3(\frac{m}{nn'}) + 2E_2(\frac{m}{nn'}) \} \right\} . \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Integrale für Radial- und Rotationskopplung werden die Antisymmetrieeigenschaften (III.21) ausgenutzt. Da das Überlappintegral explizit unabhängig von R ist, gilt

$$\langle nlm | \hat{R} \partial_R | n'l'm' \rangle + \langle n'l'm' | \hat{R} \partial_R | nlm \rangle = 0 ,$$

so daß sich ergibt

$$\begin{aligned} \langle nlm | \partial_R | n'l'm' \rangle &= \delta_{mm'} \left\{ \frac{2\pi, m=0}{\pi, m \neq 0} \frac{1}{R} \left[\frac{1}{2} E_1(\frac{m}{nn'}) * \right. \right. \\ &\quad * \{ (1-m+1)(1+m) J_1(\frac{m}{11'}) - (1'-m+1)(1'+m) J_1(\frac{m}{11'}) \} \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2a} T(m,1) \delta_{11'} \{ E_4(\frac{m+1}{nn'-1})(1-\delta_{n'O}) - E_4(\frac{m+1}{n'n-1})(1-\delta_{nO}) \} \right] \right\} . \end{aligned}$$

Die Rotationskopplung liefert nur Beiträge mit der Auswahlregel $|m-m'| = 1$. Berücksichtigt man ihre Antisymmetrie, so erhält man mit

$$\begin{aligned} R_{-nl}^{n'l'}(m) &:= \langle nlm | i\hat{l}_y | n'l'm-1 \rangle \\ &= -\langle n'l'm-1 | i\hat{l}_y | nlm \rangle =: R_{+n'l}^{nl}(m-1) \end{aligned}$$

für die Matrixelemente

$$\begin{aligned} R_{-nl}^{n'l'}(m) &= -\frac{1}{2a} K_1 J_1(\frac{m}{11'}) [E_1(\frac{m}{nn'}) + E_1(\frac{m}{nn'-1})(1-\delta_{n'O})] \\ &\quad - \frac{M}{2a} K_1 J_3(\frac{m}{11'}) [E_4(\frac{m}{nn'}) + E_4(\frac{m}{nn'-1})(1-\delta_{n'O})] \\ &\quad + K_1 T(m,1) \delta_{11'} [E_4(\frac{m}{nn'}) - E_4(\frac{m}{nn'-1})(1-\delta_{n'O})] \\ &\quad + K_1^M J_4(\frac{m}{11'}) [E_1(\frac{m}{nn'}) - E_1(\frac{m}{nn'-1})(1-\delta_{n'O})] , \end{aligned}$$

$$K_1 = \begin{cases} \pi & m=0, m'=1 \\ & m'=0, m=1 \\ \frac{\pi}{2} & |m-m'| = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

2) Matrizelemente zu verschiedenen Parametern a

Um die Projektion (III.54) berechnen zu können, benötigt man die Überlappmatrix zu verschiedenen Asymptotikparametern a und b

$$\langle nlm(a) | n'l'm'(b) \rangle = \delta_{mm'} \left\{ \frac{2\pi}{\pi, m \neq 0} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) * \right. \\ \left. * \{ e^{-\beta x_a} (\xi^2 - 1)^m L_n^m(x_a) L_{n'}^m(\mu x_a) P_1^m(\eta) P_{1'}^m(\eta) \} \right.$$

$$\beta := \frac{b+a}{2b} ; \mu := \frac{a}{b} .$$

Die Integration über η ist identisch mit der im vorigen Abschnitt. Analog zum Fall $a = b$ lassen sich Integrale des Typs

$$I_s(n, n', m, \mu, \beta) := \int_0^\infty dx x^{m+s} e^{-\beta x} L_n^m(x) L_{n'}^m(\mu x), s=0, 1, \dots$$

über die Rekursionsformel

$$I_s(n, n', m, \mu, \beta) = \frac{1}{\mu} [(2n' + m + 1) I_{s-1}(n, n', m, \mu, \beta) \\ - (n' + m) I_{s-1}(n, n'-1, m, \mu, \beta) - (n'+1) I_{s-1}(n, n'+1, m, \mu, \beta)]$$

auf das Grundintegral

$$I_0(n, n', m, \mu, \beta) = \int_0^\infty dx x^m e^{-\beta x} L_n^m(x) L_{n'}^m(\mu x)$$

zurückführen. Man sieht direkt, daß diese Integrale nicht mehr symmetrisch bezüglich n und n' sein können. Die Auswertung von I_0 führt nach einiger Rechnung zu dem Ausdruck

$$I_0(n, n', m, \mu, \beta) = \left(\frac{2b}{a+b} \right)^{m+1} \sum_{v=0}^{\min(n, n')} \frac{(-1)^{n'+v}}{v!} \left(\frac{a-b}{a+b} \right)^{n+n'-2v} \\ M := n' + n + m . \quad \frac{(M-v)!}{(n'-v)! (n-v)!}$$

Entsprechend Abschnitt 1 definiert man die Grundintegrale

Kap. VI.2

$$E_k(\begin{smallmatrix} m \\ nn \end{smallmatrix}, \mu\beta) = \int_1^\infty d\xi (\xi-1)^{k-1} (\xi^2-1)^m e^{-\beta x} L_n^m(x) L_n^m(\mu x)$$

$$= a^{2m+k} \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} \left(\frac{2}{a}\right)^j I_{m-j+k-1}(n, n', m, \mu, \beta)$$

$$x = (\xi-1)/a$$

$$k = 1, 2, 3$$

und erhält schließlich für das Überlappintegral

$$\langle nlm(a) | n'l'm'(b) \rangle = \delta_{mm'} \left\{ \begin{matrix} 2\pi, m=0 \\ \pi, m \neq 0 \end{matrix} \right. [J_2(\begin{smallmatrix} m \\ 11 \end{smallmatrix}) E_1(\begin{smallmatrix} m \\ nn \end{smallmatrix}, \mu\beta)$$

$$+ \delta_{11} T(m, 1) \{E_3(\begin{smallmatrix} m \\ nn \end{smallmatrix}, \mu\beta) + 2E_2(\begin{smallmatrix} m \\ nn \end{smallmatrix}, \mu\beta)\}] .$$

3) Projektionsmatrixelemente

Zur Bestimmung der Anfangsbedingung (III.29) und zur Berechnung der Übergangsamplituden (III.34) werden die Matrixelemente $\langle \text{NLM}^{1/2} | \hat{O}^+(\underline{\xi}, \underline{v}) | \text{nlm} \rangle$ benötigt, mit

$$\begin{aligned}\hat{O}(\underline{\xi}, \underline{v}) &= \hat{R}^{-1} \hat{T}(\underline{\xi}) \hat{\Gamma}(\underline{v}) \hat{R} \\ &= \hat{R}^{-1} \hat{T}(\underline{\xi}) \hat{R} \hat{R}^{-1} \hat{\Gamma}(\underline{v}) \hat{R} , \\ \hat{T}(\underline{\xi}) &= e^{i \underline{\xi} \hat{\underline{p}}} \\ \hat{\Gamma}(\underline{v}) &= e^{i \underline{v} \cdot \hat{\underline{r}}} e^{-i \underline{v} t \hat{\underline{p}}} e^{-\frac{i}{2} v^2 t} .\end{aligned}$$

Mit Hilfe von (III.10) erhält man für die Rotation des Translationsoperators, da $[\hat{p}_x \hat{p}_y] = [\hat{p}_x \hat{p}_z] = [\hat{p}_y \hat{p}_z] = 0$

$$\hat{R}^{-1} \hat{T}(\underline{\xi}) \hat{R} = \hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_x) \hat{R} \hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_y) \hat{R} \hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_z) \hat{R}$$

z.B. für seine x-Komponente⁺)

$$\begin{aligned}\hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_x) \hat{R} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i \xi_x)^n}{n!} (\hat{R}^{-1} \hat{p}_x \hat{R})^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i \xi_x)^n}{n!} (\hat{p}_x \cos \theta + \hat{p}_z \sin \theta)^n \\ &= e^{i \xi_x (\hat{p}_x \cos \theta + \hat{p}_z \sin \theta)} .\end{aligned}$$

Analog berechnet man

$$\begin{aligned}\hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_z) \hat{R} &= e^{i \xi_z (\hat{p}_z \cos \theta - \hat{p}_x \sin \theta)} \\ \hat{R}^{-1} \hat{T}(\xi_y) \hat{R} &= \hat{T}(\xi_y)\end{aligned}$$

⁺) Anwendung des Theorems über die Transformation von Vektoroperatoren (Rose 1957).

Kap. VI.3

Da alle Einzeloperatoren miteinander vertauschen ($\underline{\xi}$ ist ein konstanter Verschiebungsvektor), ergibt sich für die Gesamttranslation

$$\begin{aligned} \hat{R}^{-1} \hat{T}(\underline{\xi}) \hat{R} &= e^{i \underline{\hat{p}} \cdot \underline{\xi}} , \quad \underline{\hat{v}} := \begin{pmatrix} \xi_x \cos \theta - \xi_z \sin \theta & & \\ & \xi_y & \\ \xi_x \sin \theta + \xi_z \cos \theta & & \end{pmatrix} \\ &= \hat{T}(\underline{\hat{v}}) \end{aligned}$$

Analog erhält man für den transformierten Galileioperator

$$\begin{aligned} \hat{R}^{-1} \hat{\Gamma}(\underline{v}) \hat{R} &= \hat{R}^{-1} e^{i \underline{v} \cdot \hat{\underline{r}}} \hat{R} \hat{R}^{-1} e^{-i \underline{v} t \hat{\underline{p}}} \hat{R} e^{-\frac{i}{2} v^2 t} \\ &= \hat{\Gamma}(\underline{\hat{v}}) \\ \underline{\hat{v}} &:= \begin{pmatrix} v_x \cos \theta - v_z \sin \theta & & \\ & v_y & \\ v_x \sin \theta + v_z \cos \theta & & \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Beide Ergebnisse kann man auch direkt mittels des oben erwähnten Theorems über die Transformation von Vektoroperatoren erhalten.

Die Berechnung der Matrixelemente ist im einzelnen aufwendig und soll deshalb hier nur in großen Schritten wiedergegeben werden

$$\begin{aligned} \langle \text{NLM}^{1/2} | \hat{O}^{\dagger}(\underline{\xi}, \underline{v}) | \text{nlm} \rangle &= \\ &= \int d^3 r' d^3 r_1' d^3 r_2' \langle \text{NLM}^{1/2} | \underline{r}_1' \rangle \langle \underline{r}_1' | \hat{T}^{\dagger}(\underline{\hat{v}}) | \underline{r}_2' \rangle \langle \underline{r}_2' | \hat{T}^{\dagger}(\underline{\xi}) \underline{r}' \rangle \langle \underline{r}' | \text{nlm} \rangle \\ &= \int d^3 r' d^3 r_1' \langle \text{NLM}^{1/2} | \underline{r}_1' \rangle \delta(\underline{r}' + \underline{\xi} - (\underline{r}_1' + \underline{\hat{v}} t)) e^{-i \underline{\hat{v}} (\underline{r}_1' + \frac{1}{2} \underline{\hat{v}} t)} \cdot \langle \underline{r}' | \text{nlm} \rangle \\ &= \int d^3 r' \langle \text{NLM}^{1/2} | \underline{r}' + \underline{\xi} - \underline{\hat{v}} t \rangle e^{-i \underline{\hat{v}} \underline{r}'} \langle \underline{r}' | \text{nlm} \rangle \cdot e^{i \underline{\hat{v}} (-\underline{\xi} + \frac{1}{2} \underline{\hat{v}} t)} \end{aligned}$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \underline{\hat{v}} &= \begin{cases} \underline{\hat{v}}_1 & \text{zu } \text{NLM}^1 \\ \underline{\hat{v}}_2 & \text{zu } \text{NLM}^2 \end{cases} \\ \underline{\hat{v}} &= \begin{cases} \underline{\hat{v}}_1 & \text{zu } \text{NLM}^1 \\ \underline{\hat{v}}_2 & \text{zu } \text{NLM}^2 \end{cases} \end{aligned}$$

Kap. VI.3

so daß mit $\underline{\tilde{v}} \cdot \underline{\tilde{v}} = \begin{cases} v_1^2 \\ v_2^2 \end{cases}$ für die Projektionsmatrixelemente folgt

$$\langle \text{NLM}^{1/2} | \hat{O}^+(\underline{\xi}, \underline{v}) | nlm \rangle =$$

$$e^{\frac{i}{2} v_{1/2}^2 t} \int d^3 r' \langle \text{NLM}^{1/2} | r' + \underline{\xi}_{1/2} - \underline{v}_{1/2} t \rangle e^{-i \underline{\tilde{v}}_{1/2} (\underline{r}' + \underline{\xi}_{1/2})} \langle r' | nlm \rangle.$$

In elliptischen Koordinaten kann man die φ -Integration analytisch ausführen. Die Integrale über ξ und η werden mit einer Gauß-Legendre Quadratur numerisch berechnet.

Referenzen

- Alonso M., Finn E.J. (1971) Fundamental University Physics
Volume III, Addison-Wesley
- Bates D.R., Dalgarno A. (1953) Proc. Phys. Soc. 67, 972
- Bates D.R. (1958) Proc. R. Soc. A 247, 294
- Bates D.R. (1959) Proc. Phys. Soc. 73, 227
- Bates D.R. (1962) Atomic and Molecular Processes, Academic
Press New York
- Bates D.R., Holt A.R. (1967) Proc. Roy. Soc. A 292, 168
- Bloch F. (1933) Z. f. Phys. 81, 363
- Born M., Huang K. (1954) Dynamical Theory of Crystal Lattices,
Oxford University Press
- Bransden B.H. (1965) Advances in Atomic and Molecular Physics 1,
Academic Press New York
- Bransden B.H. (1979) Advances in Atomic and Molecular Physics 15,
Academic Press New York
- Briggs J.S. (1976) Rep. Prog. Phys. 39, 217
- Briggs J.S., Taulbjerg K. (1978) Structure and Collisions of
Ions and Atoms, Springer Berlin
- Brinkmann H.C., Kramers H.A. (1930) Proc. Acad. Sci. Amst.
33, 973
- Cheshire I.M. (1968) J. Phys. B1, 428
- Cheshire I.M., Gallaher D.F., Taylor A.J. (1970) J. Phys. B3, 813
- Chidichimo-Frank V.C., Piacentini R.D. (1974) J. Phys. B7, 548
- Crandall D.H., Mc Knight R.H., Jaecks D.H. (1973) Phys. Rev.
A7, 1261
- Crothers D.S.F., Holt A.R. (1966) Proc. Phys. Soc. 88, 75
- Crothers D.S.F., Hughes J.G. (1979) J. Phys. B12, L567
- Dawydow A.S. (1974) Quantenmechanik, VEB Berlin
- Delos J.B., Thorson W.R., Knudson S.K. (1972) Phys. Rev. A6, 709
- Dirac P.A.M. (1930) Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376

- Eichler J., Wille U. (1974) Phys. Rev. Lett. 33, 56
(1975) Phys. Rev. A11, 1973
- Fennema J.W.A. (1964) Atomic Collision Processes, North
Holland Amsterdam
- Fick E. (1972) Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie, Akadem. Verlagsges., Frankfurt
- Fite W.L., Stebbings R.F., Hummer D.G., Brackmann R.T.
(1960) Phys. Rev. 119, 663
- Gallaher D.F., Wilets L. (1968) Phys. Rev. 169, 139
- Gaussorgues C., Salin A. (1970) J. Phys. B4, 503
- Gilbody H.B., Ireland J.V. (1963) Proc. R. Soc. 277, 137
- Gill S. (1951) Proc. Camb. Phil. Soc. 47, 96
- Gradshteyn I.S., Ryzhik I.W. (1965) Table of Integrals Series
and Products, Academic Press
New York
- Hatton G.J., Lane N.F., Winter T.G. (1979) J. Phys. B12, L571
- Hill J., Geddes J., Gilbody H.B. (1979) J. Phys. B12, L341
- Horbatsch M. (1981) Dissertation Frankfurt
- Horbatsch M., Dreizler R.M. (1981) Z. f. Phys. in Druck
- Houwer J.C., Fayeton J., Barat M. (1974) J. Phys. B7, 1358
- Hylleraas E. (1931) Z. f. Phys. 71, 739
- Jaffé G. (1934) Z. f. Phys. 87, 535
- Kondow T., Chong Y.P., Fite W.L., Girnius R.J. (1974)
Phys. Rev. A10, 1167
- Koonin S.E., Davies K.T.R., Maruhn-Rezwani V., Feldmeier H.,
Krieger S.J., Negele J.W. (1977)
Phys. Rev. C15, 1359
- Landau L.D. (1932) Phys. Zeitschr. f. Sowjet 2, 46
- Maruhn-Rezwani V., Grün N., Scheid W. (1979) Phys. Rev. Lett.
43, 512
- Massey H.S.W., Smith R.A. (1933) Proc. Roy. Soc. A142, 142

- Mc Carroll R. (1961) Proc. Roy. Soc. A264, 547
- Mc Carroll R., Salin A. (1968) J. Phys. B1, 163
- Mc Dowell M.R.C., Coleman J.P. (1970) Introduction to the
Theory of Ion-Atom Collisions,
North Holland Amsterdam
- Merzbacher E. (1961) Quantum Mechanics, Wiley New York
- Moiseiwitsch B.L. (1966) Proc. Phys. Soc. 87, 885
- Morgan T.J., Geddes J., Gilbody H.B. (1973) J. Phys. B6, 2118
- Morgan T.J., Stone J., Mayo R. (1980) Phys. Rev. A22, 1460
- Morrison H.G., Öpik U. (1978) J. Phys. B11, 473
- Morrison H.G., Öpik U. (1979) J. Phys. B12, L685
- Msezane A., Gallaher D.F. (1973) J. Phys. B6, 2334
- Müller B., Rafelski J., Greiner W. (1973) Phys. Lett. 47B, 5
- Oppenheimer J.R. (1928) Phys. Rev. 31, 66
- Park J.T., Aldag J.E., George J.M., Peacher J.L., Mc Guire
J.H. (1977) Phys. Rev. A15, 508
- Rapp D., Dinwiddie D. (1972) J. Chem. Phys. 57, 4919
- Riera A., Salin A. (1976) J. Phys. B9, 2877
- Riera A., Salin A. (1977) J. Phys. B10, L515
- Rose M.E. (1957) Elementary Theory of Angular Momentum, Wiley
New York
- Rosenthal H. (1971) Phys. Rev. Lett. 27, 635
- Ryufuku H., Watanabe T. (1979) Phys. Rev. A19, 1538
- Saha H.P., Maiti N., Sil N.C. (1980) J. Phys. B13, 327
- Salin A. (1980) Comments Atom. Mol. Phys. 9, 165
- Salop A., Olson R.E. (1979) Phys. Rev. A19, 1921
- Schinke R., Krüger H. (1976) J. Phys. B9, 2469
- Seim W., Müller A., Salzborn E. (1980) Phys. Lett. A80, 20
- Shah M.B., Gilbody H.B. (1978) J. Phys. B11, 121
- Shakeshaft R. (1975) J. Phys. B8, 1114

Shakeshaft R. (1976) Phys. Rev. A14, 1626
Shakeshaft R. (1978) Phys. Rev. A18, 1930
Stückelberg E. (1932) Helv. Phys. Acta 5, 369
Toepfer A., Groß E.K.U., Dreizler R.M. (1979) Phys. Rev.
A20, 1808
Toepfer A. (1980) Dissertation, Frankfurt
Wilets L., Gallaher D.F. (1966) Phys. Rev. 147, 13
Zener C. (1932) Proc. R. Soc. A137, 696

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. R.M. Dreizler für die Anregung zu dieser Arbeit und für die geduldige Unterstützung bei der Durchführung herzlich danken.

Ferner gilt mein Dank allen Kollegen am Institut, die durch ihre Hilfsbereitschaft ein harmonisches Arbeitsklima schufen, das für das Gelingen dieser Arbeit eine wichtige Voraussetzung war.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. A. Toepfer, Frau Dipl.Phys. M. Fink und den Herren Dipl.Chem. O. Schöller und Dipl.Phys. M. Horbatsch für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre hilfreichen Ratschläge bei vielen numerischen Problemen.

Die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden an den Rechenanlagen der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt und des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt.

Lebenslauf

- Geburt: 22.5.1952 in Frankfurt am Main
- Schulen: von Ostern 1959 bis Ostern 1963 Grundschule,
von Ostern 1963 bis Sommer 1971 neusprach-
liches Gymnasium, beide in Frankfurt;
Schulabschluß: Abitur;
Anschließend von Sommer 1971 bis Herbst 1972
Grundwehrdienst bei der Bundeswehr;
- Studium: Beginn des Physikstudiums im Wintersemester
1972/73;
Vordiplom in Physik im Sommersemester 1974;
Diplom in Physik im Wintersemester 1976/77;
Beginn der Doktorarbeit im Sommersemester 1977.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren

Bass, Bundke, Burde, Dreizler, Elze, Gerhart, Gleissberg,
Hesse, Kegel, Kummer, Martienssen, Merzbacher, B. Müller,
K.H. Müller, Rauch, Roeski, Weidmann.



